



Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Incorporación de diinos conjugados en perovskitas híbridas

Tesis para optar por el grado de:

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Q. Priscila Ivette Román Román

Tutor Principal:

Dr. Diego Solís Ibarra

Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité Tutor:

Dr. Marcos Hernández Rodríguez

Instituto de Química

Ernesto Rivera García

Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, CDMX, Febrero, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Al finalizar un trabajo lleno de dificultades como es el desarrollo de una tesis, es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que uno ha realizado. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la realización de tu trabajo no hubiese sido posible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para llegar a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y agradecer a todas aquellas personas e instituciones que tuvieron un aporte en esta tesis.

Financiamiento otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) y el CONACYT proyectos IA203116/27 y FC2015-2/829 respectivamente.

Dr. Diego Solis Ibarra del Instituto de Materiales y Dr. Marcos Hernández Rodríguez del Instituto de Química por su asesoría y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo.

M. en C. Josué Vazquez Chavez del instituto de Química por su colaboración en el desarrollo y síntesis del ligante orgánico.

M. en C. Adriana Tejeda Cruz de del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por asesoría y apoyo en la obtención de difractogramas de RX.

QFB. Eriseth Reyes Morales del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por la realización de la caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Dr. José Manuel Saniger Blesa del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) las facilidades otorgadas para el uso del equipo de espectroscopia de Raman.

Alberto Vivas, Alejandro Pompa, del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el apoyo brindado en el soporte técnico computacional.

Miguel Canseco y Gerardo Cedillo del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por su asesoría técnica en IR, RMN, UV-VIS.

A mis compañeros del Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), especialmente a M. en C. Brenda Vargas Rocha por su orientación, consejos y enseñanzas para la culminación de este trabajo.

Abstract

This work deals with the incorporation of conjugated diynes in two-dimensional (2D) lead halide perovskites (Cl and Br) with the aim of increasing and improving their stability and light absorption and/or mechanical properties of the perovskites by means of post-synthetic modifications.

For this purpose, the organic molecule: *nona-2,4-diyne-1-ammonium* (NDA) was synthesized via a Glaser coupling reaction. Subsequently, this cation was incorporated in to the two-dimensional hybrid perovskites: $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ and $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$. These materials were obtained by self-assembly reactions, under specific conditions for each halide. The results obtained show that the incorporation of diacetylene to perovskite depends on the type of organic fragment, the stoichiometry and the preparation conditions. The differences between the properties of each perovskite are directly related to the type of halide used, since the electron density, the orbital overlap and the nature of the bond, is different for each species.

We also performed post-synthetic modification studies with temperature and UV radiation, where it was observed that the perovskites exhibit a color change after each treatment, being the best alternative of post-synthetic thermal treatment at a 130 °C temperature under a nitrogen atmosphere. Particularly, the color change and Raman spectrum of $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ thermal treatment suggest that a change occurs in the structure of the organic fragment introduced in the perovskite, possibly to yield a polyacetylene, while the powder diffraction pattern indicates that the initial crystallographic characteristics are conserved, meaning that the 2D perovskite architecture is conserved.

Given the improvement in the absorption of visible and infrared light after thermal postsynthetic treatment, we concluded that the incorporation of conjugated diynes is a viable method to improve the absorption of light in solar cells based on 2D hybrid perovskites.

Resumen

Este trabajo trata sobre la incorporación de diinos conjugados en perovskitas bidimensionales (2D) de halogenuro (Cl y Br) de plomo con el objetivo de aumentar y mejorar la estabilidad, la absorción de luz y/o propiedades mecánicas del material mediante modificaciones post-sintéticas.

Para esto, se llevó a cabo la síntesis del ligante orgánico: *nona-2,4-diin-1-amonio* (NDA) mediante una reacción de acoplamiento de Glaser. Posteriormente se incorporó este catión en las perovskitas híbridas bidimensionales: $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$. Dichos materiales fueron obtenidos por medio de reacciones de autoensamblaje, bajo condiciones específicas para cada halogenuro. Los resultados obtenidos muestran que la incorporación del diacetileno a la perovskita depende del tipo del ligante, de la estequiometría y las condiciones de preparación. Las diferencias entre las propiedades de cada perovskita se encuentran directamente relacionadas con el tipo de halogenuro utilizado, ya que la densidad electrónica, el traslape orbital y la naturaleza del enlace (que tan iónica o covalente es), es diferente para cada especie.

Se realizaron también estudios de modificación postsintética con temperatura y radiación UV, donde se observó que las perovskitas exhiben un cambio de color después de cada tratamiento, siendo la mejor alternativa de tratamiento postsintético el térmico a una temperatura de 130 °C bajo atmósfera de nitrógeno. En particular, el cambio en el color y el espectro Raman del $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ después del tratamiento térmico sugieren que ocurre un cambio en la estructura del fragmento orgánico, posiblemente para dar lugar a un poliacetileno, mientras que el patrón de difracción de polvos indica que las características cristalográficas iniciales se conservan, lo que indica que la estructura de perovskita se conserva durante el tratamiento térmico.

Dada la mejora en la absorción de luz visible e infrarroja después de los tratamientos postsintéticos, se concluye que la incorporación de diinos conjugados es método viable para mejorar la absorción de luz en celdas a base de perovskitas híbridas 2D.

Índice

Introducción	9
Antecedentes	11
Perovskitas.....	11
Perovskitas bidimensionales 2D.....	14
Celdas solares a base de perovskitas 2D.....	17
Diacetilenos y poliacetilenos.....	18
Diacetilenos en estructuras tipo perovskita.....	20
Hipótesis	22
Objetivos	23
Resultados	24
Selección y diseño de síntesis de la molécula orgánica.....	24
Síntesis de nona-2,4-diin-1-amino (NDA).....	25
Acoplamiento de Glaser para la obtención de <i>[N-Boc-N'-(nona-2,4-diinil) amina (NDABoc)]</i>	25
Caracterización de [NDA]Boc.....	25
Espectroscopia infrarroja (IR).....	26
Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN).....	27
Espectrometría de masas.....	29
Desprotección y obtención de [NDA]Cl.....	29

Índice

Caracterización de [NDA]Cl.....	30
Espectroscopia infrarroja (IR).....	30
Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN).....	31
Espectrometría de masas.....	32
Termogavimetría y Calorimetría	33
Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas con NDA.....	34
Síntesis de [NDA] ₂ PbCl ₄	34
Síntesis de [NDA] ₂ PbBr ₄	34
Caracterización de [NDA] ₂ PbCl ₄ y [NDA] ₂ PbBr ₄	34
Espectroscopia infrarroja (IR).....	34
Termogavimetría y Calorimetría	37
Espectroscopia de absorción UV-vis.....	38
Difracción de rayos X de polvos.....	39
Modificaciones postsintéticas de [NDA] ₂ PbCl ₄ y [NDA] ₂ PbBr ₄	41
Tratamiento por radiación UV.....	41
Tratamiento térmico.....	42
Difracción de rayos X de polvos de los productos obtenidos.....	43
Espectroscopia Raman de los productos obtenidos.....	44
Termogavimetría y Calorimetría de los productos obtenidos.....	45
Espectroscopia UV-VIS de los productos obtenidos.....	47

Índice

Conclusiones	49
Sección Experimental	50
Técnicas de Caracterización.....	51
Obtención de catión orgánico de Heteroacoplamiento	53
<i>Acoplamiento de Glaser [N-Boc-N'-(nona-2,4-diinil) amina (C₁₄H₂₂NO₂)]</i>	53
Obtención del cloruro de <i>[nona-2,4-diin-1-amonio]</i> ([NDA]Cl).....	55
Síntesis de perovskitas.....	56
(NDA) ₂ PbCl ₄	56
(NDA) ₂ PbBr ₄	56
Tratamientos post-sintéticos.....	57
Radiación	57
Térmico.....	58
Referencias	59
Anexos	62

1. Introducción

En las últimas décadas, nuestro planeta ha sufrido una serie de alteraciones que han provocado cambios en el ecosistema natural, esto se debe principalmente al aumento en la demanda energética y al incremento en la población a nivel mundial, que a su vez generan grandes cantidades de gases de efecto invernadero, que son los principales responsables del cambio climático. Una gran parte de los países del mundo ha tomado con interés y responsabilidad dicho problema, y han buscado mitigar los efectos implementando y desarrollando fuentes limpias de energía. Dada su abundancia, una de las fuentes de energía limpia más prometedora es la energía solar [7]. A la fecha se han desarrollado diversos dispositivos para aprovechar la radiación solar, los más comunes y versátiles son las celdas solares o celdas fotovoltaicas, las cuales son capaces de convertir luz solar en electricidad de manera directa.

En la actualidad, la mayoría de los paneles solares comerciales están hechos a base de silicio cristalino, lo cual representa costos elevados de producción debido a que su fabricación requiere de grandes cantidades de energía, generando un impacto ambiental y económico directo [16]. Es por esto que se buscan nuevas tecnologías fotovoltaicas como las celdas solares a base de perovskitas híbridas que pueden ser una buena alternativa al silicio cristalino, gracias a su gran versatilidad, facilidad de procesamiento, eficiencia en conversión (hasta 22.1%) y potencial para disminuir el costo de producción y el impacto ambiental asociado al mismo [14].

Las celdas de perovskita ofrecen varias ventajas, como excelentes propiedades ópticas, buen transporte de carga y grandes longitudes de difusión de huecos y de electrones [17]. A pesar de las muchas propiedades favorables de estos materiales, también tienen algunos inconvenientes, como la falta de estabilidad a largo plazo, su elevada toxicidad y principalmente la inestabilidad química en ambientes húmedos [28,34]. Una propuesta reciente para solucionar los problemas de estabilidad frente a la humedad ha sido utilizar perovskitas híbridas bidimensionales (2D) en lugar de las tradicionales perovskitas tridimensionales (3D). Estos materiales han demostrado tener una estabilidad mejorada frente a humedad y luz, [25, 28, 29, 31] adicionalmente, estos materiales ofrecen la posibilidad de incorporar una mayor variedad de moléculas orgánicas en su estructura [28].

1. Introducción

A pesar del gran progreso que han tenido en los últimos años, las eficiencias de conversión energética son aun relativamente bajas (12%), debido a que la naturaleza bidimensional de estos materiales reduce su conductividad y absorción de luz en comparación con las perovskitas 3D tradicionales [31]. Es así que el presente trabajo pretende mejorar las propiedades de perovskitas 2D mediante la incorporación de ligantes orgánicos funcionales que tengan la capacidad de ser foto- o termopolimerizadas. En particular se discutirá como la incorporación de diinos conjugados en perovskitas 2D puede ayudar a mejorar la conductividad, la absorción de luz y estabilidad de dichos materiales mediante su modificación post-sintética.

2. Antecedentes

2.1. Perovskitas

Las estructuras cristalinas tipo perovskita pueden estar constituidas por una gran variedad de cationes y aniones metálicos y orgánicos. Su fórmula general es ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos u orgánicos y X un anión (halogenuro, oxígeno, sulfuros, etc.). La estructura puede representarse como una red tridimensional de octaedros conectados por los vértices, y los cationes A^{n+} están coordinados a 12 iones de X^{n-} , ocupando sitios llamados tetraédricos (Figura 1).

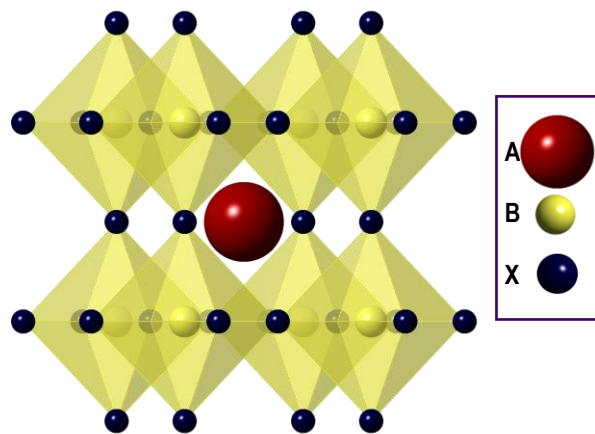


Figura 1. Estructura de una perovskita

La estructura perovskita es capaz de adaptarse a un enorme número de combinaciones de cationes A^{n+} y B^{m+} mediante distorsiones en la orientación de la red de octaedros y distorsiones dentro de los mismos octaedros [9]. Por su complejidad de fases pueden adquirir diversas estructuras cristalinas que dependiendo de la inclinación y rotación de estos poliedros pueden ser cúbicas, tetragonales, ortorrómbicas, trigonales y monoclinicas. Las transiciones de fase se observan frecuentemente bajo la influencia de la temperatura, presión y/o campo eléctrico [11]. Su estabilidad depende de la carga y las características geométricas relacionadas con los tamaños relativos de aniones y cationes [23]. Además del tamaño y la carga, también están los detalles de las preferencias de unión/coordinación para los iones metálicos implicados, que pueden afectar a la química estructural del material [24].

2. Antecedentes

Una de las restricciones para este tipo de estructuras tridimensionales es el equilibrio de carga, es decir, si el catión A es monovalente y X es un halogenuro, entonces el catión M debe ser divalente, por lo que estas condiciones sólo permiten un número limitado de combinaciones químicas (A, M y X) que pueden producir una perovskita tradicional o perovskita tridimensional ó 3D [24]. Otro factor que puede afectar la estabilidad de las estructuras tipo perovskita se da en el tamaño de los iones, ya que esto se ve afectado por el factor de tolerancia de Goldschmidt (t), que es un índice empírico fiable para predecir estructuras preferenciales. Este factor se calcula a partir del radio iónico de los átomos utilizando la siguiente expresión:

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)}$$

Dónde:

r_A =Radio del catión A

r_B = Radio del catión B

r_x = Radio del anión

Los materiales con un factor de tolerancia de 0.9 a 1.0 tienen una estructura cúbica ideal. Cuando el factor de tolerancia cae dentro del intervalo de 0.71 a 0.9, el resultado será una perovskita distorsionada con octaedros inclinados. Si nuestro factor de tolerancia es mayor a 1, o bien menor a 0.71, las estructuras resultantes son no-perovskitas. Esta regla fue diseñada para las perovskita de oxigenuros ($X=O^{2-}$), pero la tendencia es también válida para los materiales híbridos de perovskita de halogenuros ($X= F^-, Cl^-, Br^-, I^-$), las cuales tienden a formar una estructura ortorrómbica cuando $t < 0.8$, estructura cúbica cuando $0.8 < t < 1$ y estructura hexagonal cuando $t > 1$ [34].

A diferencia de la perovskita inorgánica, en la perovskita híbrida, el catión A es de naturaleza orgánica y usualmente tiene una geometría no esférica, por lo que es difícil determinar el tamaño exacto del catión orgánico y calcular el factor de tolerancia absoluto para un compuesto particular. A pesar de esto, el análisis cualitativo sigue siendo útil para entender la transición de la estructura en tales materiales [34]. Recientemente, Kieslich *et al.* calcularon el factor de tolerancia para más de 2500 compuestos híbridos de anión ABX_3 a base de halogenuros metálicos y determinaron que menos de 700 tienen un factor de tolerancia consistente con la estructura tipo perovskita, de los cuales más de 600 son compuestos no sintetizados o descubiertos.

2. Antecedentes

En general, las perovskitas híbridas se forman por métodos de autoensamblaje a bajas temperaturas (<100 °C) por métodos en disolución, aunque también se ha reportado que la mezcla del halogenuro metálico (MX_2) y de la sal orgánica (RNH_3^+) puede sufrir una reacción de estado sólido para dar lugar a la perovskita híbrida ($[RNH_3^+]MX_3$), incluso a temperatura ambiente. Este tipo de materiales son estables hasta el punto de descomposición térmica, aunque en algunos casos, se funden antes de descomponerse y pueden crearse cristales a partir de la masa fundida. La estabilidad para los compuestos híbridos y la capacidad para autoensamblarse desde cualquier tipo de fase, deriva de las interacciones químicas, desde las que se dan entre los componentes orgánicos como fuerzas de van der Waals y/o interacciones de puente de hidrógeno, hasta las interacciones iónicas y covalentes más fuertes dentro de las láminas del halogenuro metálico [20].

Además de su flexibilidad estructural, como resultado de los inusuales atributos estructurales, la estructura electrónica de estos materiales le confiere a las perovskitas híbridas propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas particulares. En particular la habilidad de controlar de manera independiente los niveles de energía de los componentes orgánicos e inorgánicos dentro las estructuras híbridas [20], permite a este tipo de estructuras tener una gran variedad de aplicaciones, dando paso a un nuevo campo de estudio.

En los años recientes ha habido una intensa actividad científica en torno al uso de perovskitas híbridas como un eficiente absorbente de luz en celdas solares, ya que este tipo de material ofrece varias ventajas como propiedades ópticas que se pueden ajustar mediante la gestión de composiciones químicas; transporte de carga y longitudes más grandes de difusión de hueco-electrón [17, 28]. La gran mayoría de la investigación en este campo se ha concentrado en perovskitas híbridas con una estructura en 3D de tipo $APbI_3$, (donde A representa un catión orgánico que está limitado por el tamaño del orificio en el que debe encajar) debido a que es posible producir celdas solares en estado sólido con altas eficiencias (Figura 2) [20, 21], sin embargo, estos dispositivos aún están sujetos a problemas de estabilidad a largo plazo y alta reactividad frente a la humedad [17].

2. Antecedentes

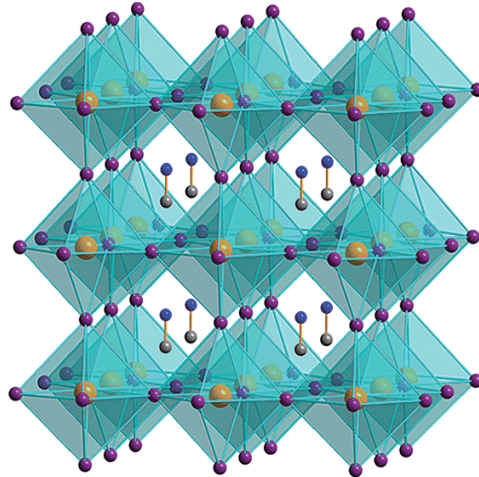


Figura 2. Perovskita de (MA)PbI₃, donde el MA (metilamonio) se encuentra en los huecos y cada elemento se representa con los colores: anaranjado para Pb, morado para I, azul N y gris C. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad [27].

En consecuencia, se ha explorado otro tipo de perovskitas de menor dimensión, como las estructuras bidimensionales, las cuales permiten una notable adaptación estructural que permite la incorporación de una mayor variedad de cationes orgánicos. Es importante señalar que la reducción dimensional tiene un impacto significativo sobre las propiedades físicas de los compuestos. Por ejemplo, la banda prohibida de los compuestos aumenta típicamente a medida que disminuye la dimensionalidad de la estructura [24].

2.1.1. Perovskitas bidimensionales (2D)

Las perovskitas de dimensión inferior se definen como estructuras que pueden derivarse conceptualmente de cortes específicos de la estructura 3D a lo largo de alguno de los tres planos cristalográficos $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ó $\langle 111 \rangle$, de tal manera que algunos de los cationes A orientados son parcialmente (n, m y $q > 1$) o completamente (n, m y $q=1$) sustituidos por cationes más grandes, donde n, m y q son el número de láminas inorgánicas unidas entre sí por cationes A y separadas por el catión orgánico de mayor tamaño (Figura 3). Es importante notar que estos sistemas bidimensionales pueden acomodar cationes orgánicos mucho más grandes y más complejos, ya que el espacio en donde debe encajar el catión orgánico ya no está confinado en tres dimensiones como en es el caso de perovskitas 3D [20, 12].

2. Antecedentes

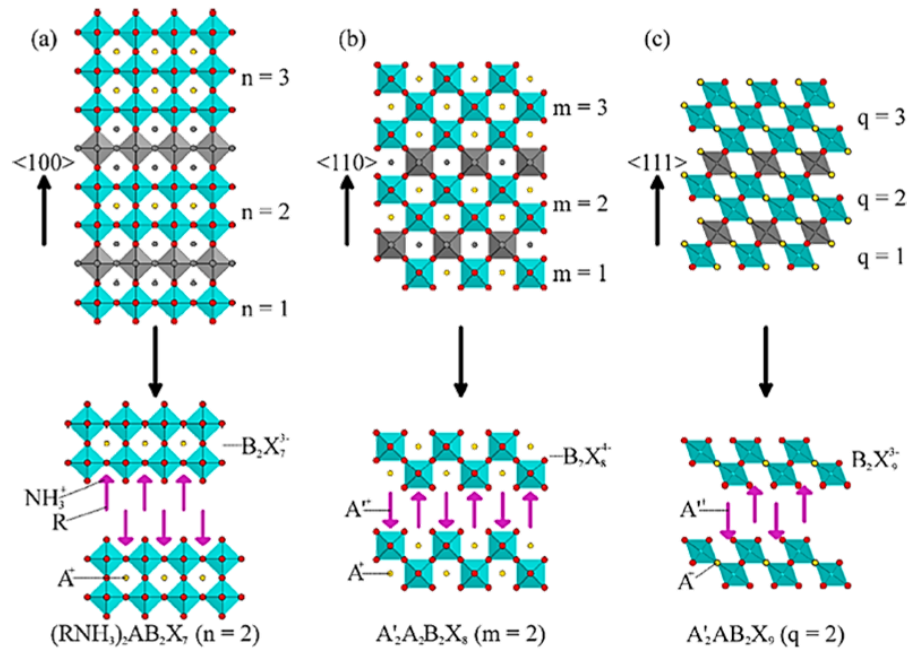


Figura 3. Representación esquemática de posibles estructuras de perovskitas inorgánicas 2D con distintos tipos de láminas ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$) y espesores de láminas inorgánicas (valores de n , m ó q) [24].

A medida que la estructura de perovskita se corta en capas, las restricciones de tamaño, como se indica por el factor de tolerancia para las estructuras tridimensionales, se elevan gradualmente [24]. Por ejemplo, la sustitución de un catión metilamonio (MA) por una molécula orgánica mucho más voluminosa con un grupo amonio, genera una separación en la estructura de la perovskita obteniendo una conformación laminar en 2D debido a los efectos estéricos que genera este catión [12]. La mayoría de este tipo de estructuras presentan cationes mono o dianiónicos, es decir, la molécula orgánica tiene uno o dos grupos amonio terminales, dando las fórmulas generales de $(\text{NH}_3\text{RNH}_3)\text{BX}_4$ o $(\text{R}'\text{NH}_3)_2\text{BX}_4$, donde R y R' representa un grupo orgánico [24].

La presencia de los cationes orgánicos con grupos amonio conduce a varios esquemas de unión de hidrógeno con la subestructura aniónica, los cuales son importantes para determinar la orientación y conformación de los cationes orgánicos de capa intermedia [12]. En principio, el o los grupos amonio del catión orgánico pueden unirse a cualquiera de los cuatro halógenos circundantes (Figura 4), es decir, cuatro puentes/cuatro terminales, dentro de los huecos formados por los octaedros MX_6 , generando dos tipos de configuración (halógeno de puente o halógeno terminal). La elección de la configuración depende de la elección del metal y del halógeno, ya que ésta define la flexibilidad de la estructura inorgánica, las limitaciones geométricas del grupo amonio y del largo de la cadena de la molécula orgánica [20, 24].

2. Antecedentes

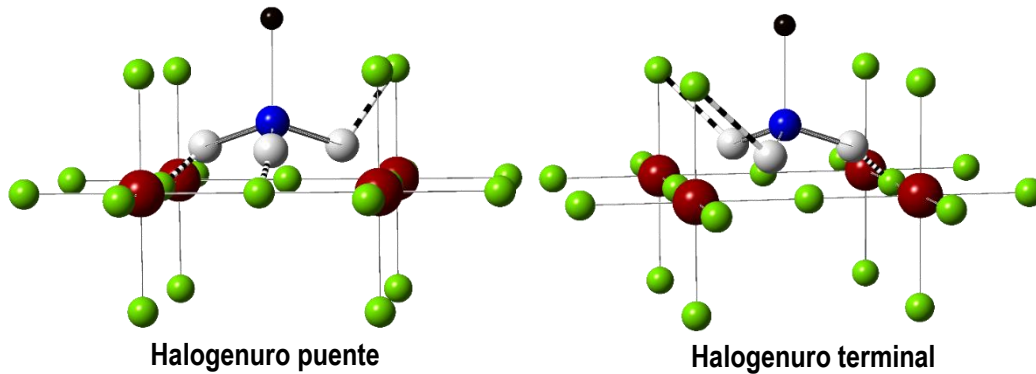


Figura 4. Coordinación de los hidrógenos del grupo amonio con los halógenos circundantes

Otro criterio estructural a considerar es el tamaño y la forma de la molécula orgánica, debido a que no existe una restricción definitiva para la longitud de estos cationes, pero sí la hay para el ancho, el cual debe encajar en un área definida por los halógenos terminales de cuatro zonas adyacentes de los octaedros (Figura 5). El requisito del equilibrio de carga determina la presencia de una cierta concentración de cationes y las moléculas orgánicas que son demasiado anchas pueden causar impedimento estérico con moléculas orgánicas adyacentes, lo que a su vez haría imposible el ajuste de este número de cationes dentro de la estructura [24]. En contraste la longitud del catión orgánico puede tomar una amplia gama de valores, ya que la distancia entre las hojas de perovskita puede variar, a excepción de la anchura, donde el área está delimitada, por lo tanto, las moléculas largas y estrechas son favorecidas sobre las moléculas con un área transversal grande [20].

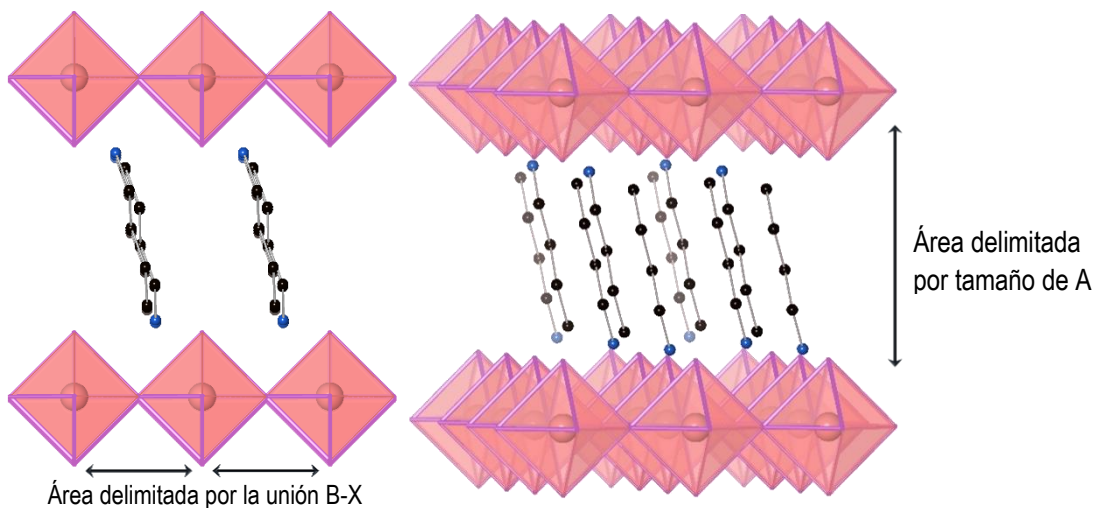


Figura 5. Área disponible en una estructura tipo perovskita 2D

2. Antecedentes

Aunque las restricciones de tamaño pueden relajarse para las perovskitas de dimensión inferior, todavía hay otros parámetros importantes a considerar para el diseño y síntesis para este tipo de estructuras, como los grupos funcionales del catión orgánico, que deben ser grupos amino terminales que puedan interactúan iónicamente con la subestructura inorgánica, pero sin que el resto de la molécula interfiera o reaccione con los componentes inorgánicos. Es importante destacar que la identidad de ambos cationes y aniones, orgánicos e inorgánicos, influyen directamente en las propiedades del material, lo cual permite una gran variedad de posibles propiedades físicas y químicas [24].

2.1.2. Celdas solares a base de perovskitas 2D

Como se mencionó anteriormente, las celdas de perovskita ofrecen grandes ventajas, como es el transporte de carga y las grandes longitudes de difusión de huecos y electrones [17]. Sin embargo, estos materiales presentan algunos inconvenientes, como la inestabilidad a largo plazo, gran toxicidad y alta reactividad química en ambientes húmedos [28, 34]. Una posible solución para hacerle frente a estos problemas de estabilidad y reactividad a la humedad, ha sido la sustitución de perovskitas híbridas bidimensionales (2D) en lugar de las perovskitas tridimensionales (3D). Estos materiales han demostrado tener una estabilidad mejorada frente a la humedad y la luz [25, 28, 29, 31].

Esta mejora en la estabilidad se puede atribuir a la hidrofobicidad de la cadena de los cationes orgánicos y a la naturaleza altamente orientada y densa de las películas de perovskita que impiden el contacto directo con la humedad [12], además, su estructura laminar ayuda a la formación de películas de alta calidad lo que facilita la fabricación de dispositivos [25]. Sin embargo, las eficiencias de conversión energética son relativamente bajas (12%), esto se le atribuye principalmente a que la naturaleza bidimensional de estos materiales reduce la conductividad y absorción de luz en comparación con las perovskitas 3D tradicionales [31].

2. Antecedentes

2.2. Diacetilenos y poliacetilenos

Los diacetilenos o diinos conjugados son compuestos orgánicos insaturados que contienen un enlace sencillo y dos triples conjugados dentro de su estructura (Figura 6). Estos sistemas conjugados son lineales y reactivos

en estado sólido y en disolución, tienen fuerte interacción entre las unidades insaturadas repetitivas a lo largo de la cadena a través de la unión química y cuando están en estado sólido puede también existir una interacción débil entre cadenas vecinas [33].

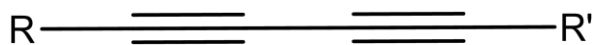


Figura 6. Estructura general de un diacetileno, R y R' son cualquier grupo funcional

La reacción de auto-polimerización de un diacetileno da como lugar un polímero que de manera general es conocido como polidiacetileno el cual posee una estructura altamente conjugada (Figura 7), lo que le confiere a este tipo de polímeros propiedades de gran interés científico, en particular, estos tipos de polímeros se caracterizan por ser capaces de conducir corriente eléctrica (polímeros conductores y semiconductores) y absorber luz en el espectro visible, incluso hasta parte del espectro infrarrojo [3]. Estas características, junto con las propiedades intrínsecas que su estructura polimérica les confiere, han hecho que el estudio de este tipo de compuestos sea exhaustivo en las últimas décadas lo que a su vez a resultado en aplicaciones de baterías, conductores electrónicos [26], sensores, dispositivos electromecánicos, microelectrónica [3], películas calefactoras o telas calefactoras [13], diodos emisores de luz y en óptica no lineal [17, 12].

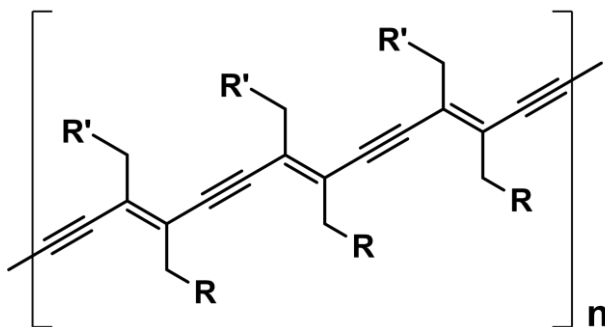


Figura 7. Ejemplo de la estructura de un poliacetileno, R y R' son cualquier grupo funcional.

2. Antecedentes

Los polidiacetilenos se pueden obtener por distintos métodos, uno de los más usados y ampliamente estudiados es la polimerización en estado sólido, sin embargo, no todos los diacetilenos sufren este tipo de reacciones. Las reacciones de polimerización en estado sólido se pueden ver fundamentalmente como transformaciones de fase en las que surgen interacciones inusualmente fuertes en la fase del producto, correspondientes a los enlaces covalentes en la estructura del polímero. El punto clave es que para que una reacción de polimerización sea selectiva, esta reacción debe conservar cristalográficamente todos los elementos de simetría del precursor [5]. Este tipo de reacciones se definen como polimerización topoquímica que es la transformación de un monómero al polímero correspondiente en estado sólido sin difusión del cristal, de tal manera que las posiciones del centro de gravedad y la simetría de los monómeros se limitan a ser similares a los encontrados en las unidades de base del polímero [20].

Un proceso de polimerización topoquímica requiere la predisposición favorable de las moléculas de monómero en los cristales, pero las moléculas se organizan como resultado de interacciones intermoleculares acumuladas y se empaquetan tan cerca como para dejar un volumen mínimo de espacio vacío en los cristales [18]. Existen dos métodos diferentes para sintetizar cristales de polímeros a partir del monómero. El primer método implica cristalización y polimerización casi simultáneas de moléculas monoméricas en una interfaz líquido-sólido o gas-sólido. El segundo método es la síntesis de estado sólido controlada por matriz [5].

La polimerización de diacetilenos dentro de estructuras cristalinas (o polimerización topoquímica) es un campo de interés científico, pues esto puede ofrecer una alternativa de síntesis para los productos obtenidos que es extremadamente difícil o imposible obtener por otros métodos. Para que la polimerización topoquímica proceda en cristales de diacetilenos, la alineación y distancia de las moléculas conjugadas debe ser aproximadamente 45° y una distancia no mayor a 5 \AA respectivamente. Para esto, se han utilizado sustituyentes que pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares o mostrar una fuerte interacción dipolo-dipolo que ayude a orientar los triples enlaces en geometrías favorables para la polimerización 1,4 pueda llevarse a cabo (Figura 8) [6, 33, 19].

2. Antecedentes

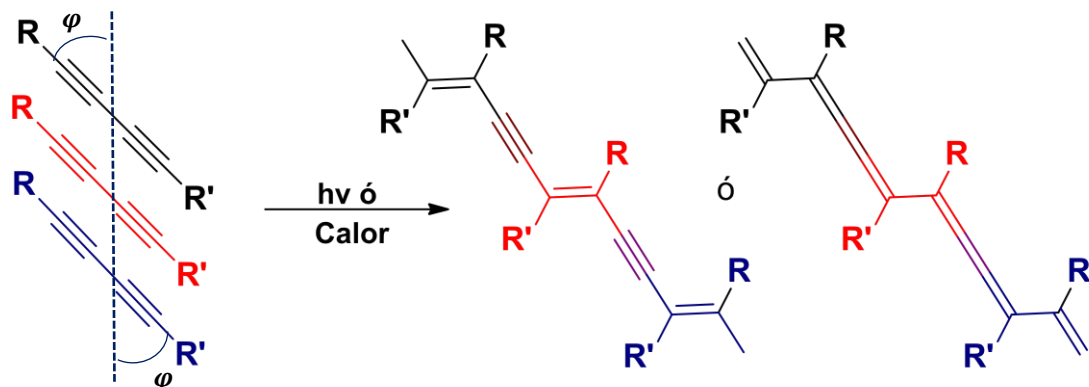


Figura 8. Reacción de polimerización 1, 4 de diinos conjugados con distancia entre moléculas 5 Å, ángulo $\varphi=45^\circ$

Las moléculas individuales se alinean de manera similar a una escalera dentro de la red de los monómeros polimerizables de manera que los triples enlaces conjugados forman los escalones que se mantienen firmemente en su lugar mediante los enlaces de hidrógeno entre los sustituyentes polares de las moléculas adyacentes. Simultáneamente, se forma un polímero, donde la reacción más común es una adición 1,4 en los enlaces triples conjugados que exhiben una cadena principal completamente conjugada por medio de tres dobles enlaces por unidad repetitiva [33].

2.2.1. Diacetilenos en estructuras tipo perovskita

La incorporación de especies diacetilénicas dentro de una estructura tipo perovskita en capas proporciona el potencial para la polimerización en estado sólido a través de la activación de los materiales mediante una fuente de energía externa (figura 9). Dado que se requieren estructuras cristalinas reactivas cuidadosamente diseñadas para la polimerización topoquímica. Se encontró que el comportamiento de polimerización de los diacetilenos dependía de la longitud de la cadena alquílica y de la posición de la unidad diacetilénica en las cadenas hidrocarbonadas [30].

2. Antecedentes

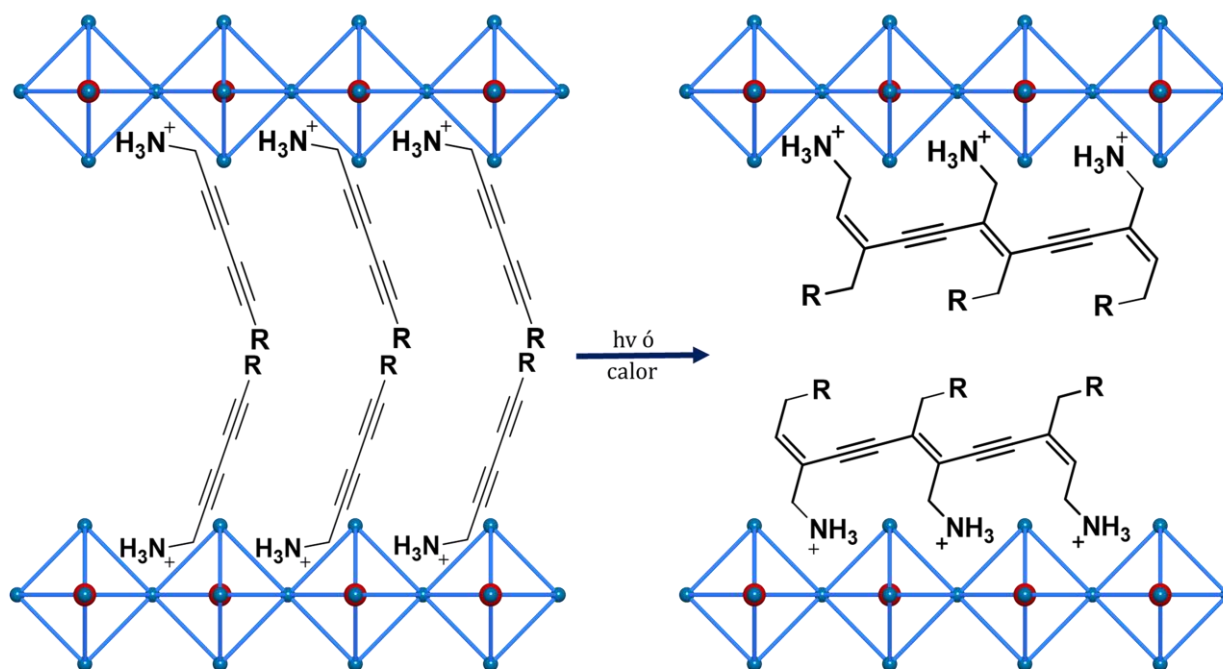


Figura 9. Representación esquemática de la reacción de polimerización dentro de una perovskita

En este tipo de proceso, la reacción procede por una rotación específica del monómero en cada sitio de red, de una manera determinada por las propiedades de empaquetamiento de las moléculas en la estructura cristalina. Si la polimerización puede proceder con un cambio suficientemente pequeño en la posición y orientación de los monómeros, entonces un solo cristal que contiene el monómero puede transformarse en un único cristal que contiene la especie de polímero [32].

3. Hipótesis

La incorporación de diinos conjugados dentro de perovskitas híbridas bidimensionales les brindará la capacidad de ser modificadas post-sintéticamente, lo que a su vez las proveerá con propiedades mejoradas, tales como absorción de luz, estabilidad a la humedad y conductividad eléctrica para su eventual implementación en celdas solares.

4. Objetivos

❖ **Objetivo principal**

- Incorporar fragmentos orgánicos en una estructura tipo perovskita que permitan mejorar la estabilidad, absorción de luz y/o las propiedades mecánicas de los materiales mediante su modificación post-sintética.

❖ **Objetivos particulares**

- Sintetizar moléculas orgánicas con las propiedades adecuadas para ser intercaladas y proveer a las perovskitas híbridas la capacidad de ser foto- o termo-polimerizadas.
- Realizar polimerizaciones post-sintéticas en los materiales obtenidos.
- Evaluar y comparar propiedades ópticas antes y después de la modificación post-sintética.

5. Resultados y Discusión

5.1 Selección y diseño de síntesis de la molécula orgánica

Dadas las características necesarias con las que debe cumplir una molécula orgánica para que pueda ser incorporada en una estructura tipo perovskita bidimensional, como se discutió en la sección 2.2.1, y que además tenga la posibilidad de mejorar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales, se decidió buscar una molécula orgánica con enlaces múltiples conjugados, cadenas con pocas o nulas ramificaciones y terminaciones en aminas primarias. En particular, se buscaron moléculas con dos triples enlaces conjugados, dada la posibilidad que estas moléculas ofrecen de reaccionar generando polímeros conjugados, los cuales, dadas sus propiedades ópticas y electrónicas pudieran ayudar a mejorar las propiedades de los materiales finales.

De acuerdo a lo anterior se eligió para este fin es el catión *nona-2,4-nonadiinilamonio* (**NDA, Figura 10**), debido a que contiene enlaces triples conjugados, cadenas alifáticas lineales y un grupo amino terminal. Este catión fue reportado por Besace et al. [8] en

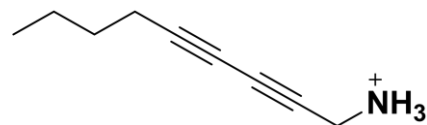
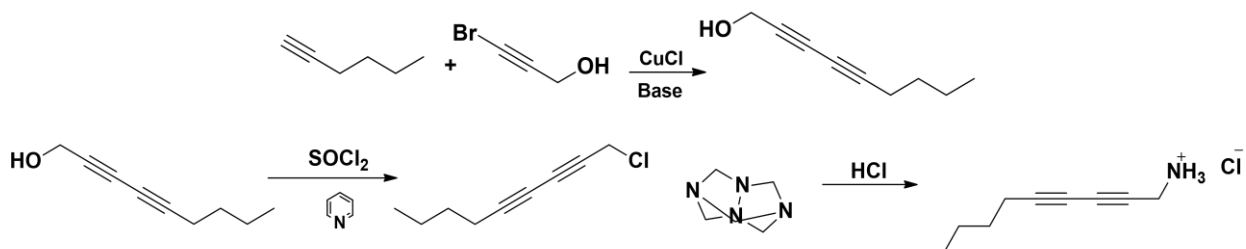


Figura 10. 2,4-nonadiinilamonio [NDA]

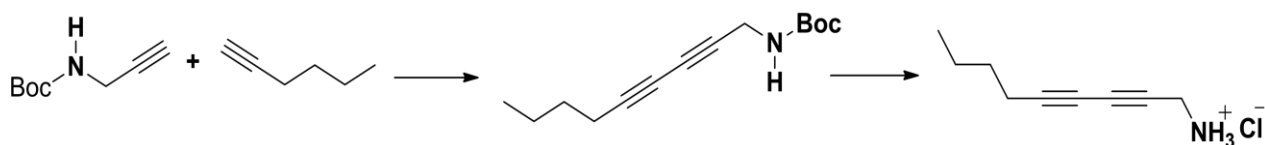
1970 en su forma de clorhidrato, [NDA]Cl, lo que muestra que es factible sintetizarla. sin embargo, la ruta descrita previamente [8] (Esquema 1) se lleva a cabo en cuatro pasos, primero una reacción de Cadiot-Chodkiewicz [35] para la generación del alcohol correspondiente a nuestra molécula, seguido de una halogenación para finalizar con una reacción de Delépine [10] para la formación de la sal de amonio [NDA]Cl para obtener un rendimiento global del 31%. Es por esto, que se propuso una nueva ruta de síntesis (Esquema 2) para este fragmento orgánico a través del acoplamiento de Glaser y usando como referencia las condiciones reportadas por Balaraman et al. en 2010 [4], esta propuesta tiene la ventaja de partir de sustancias comerciales y llegar al producto deseado en tan solo dos pasos de reacción.



Esquema 1. Síntesis reportada por Besace en 1970 para la obtención del compuesto [NDA]Cl

5. Resultados y Discusión

5.2. Síntesis de nona 2,4-nonadiinilamina (NDA)

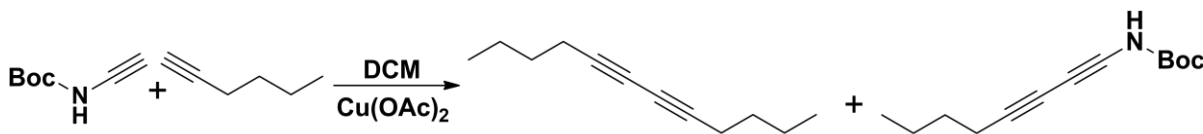


Esquema 2. Acoplamiento para la obtención del compuesto [NDA]Cl

Como se describió anteriormente la síntesis de NDA se divide en dos reacciones, las que se describen a continuación junto con la caracterización de los productos correspondientes.

5.2.1. Acoplamiento de Glaser para la obtención de [N-Boc-N'-(nona-2,4-diinil) amina] (NDABoc)

De acuerdo a la síntesis general propuesta en el esquema 2, la primera reacción fue el heteroacoplamiento entre la Boc-propargilamina ($C_8H_{13}NO_2$) y 1-hexino (C_6H_{14}), también conocido como acoplamiento Glaser (Esquema 3). Esta síntesis se llevó a cabo con una amina protegida para disminuir su reactividad y evitar la formación de complejos con el cobre, de esta manera se favorece el acoplamiento entre los triples enlaces de las moléculas. Para esto, se adaptaron las condiciones de reacción reportadas por Balaraman et al. en 2010 [4]. En estas condiciones fue necesario usar un exceso de C_6H_{14} (5 equivalentes) para promover la reacción de heteroacoplamiento y disminuir la probabilidad de la reacción de homoacoplamiento de la Boc-propargilamina. Lo anterior causa que siempre se obtenga como subproducto el homoacoplamiento del C_6H_{14} , pero asegura que la mayoría de la Boc-propargilamina sea transformada en el producto deseado.



Rendimiento	T reacción	Condiciones de sistema	Purificación
45%	20 h	Cerrado con agitación media	100 Hexano, 9:1 Hex-EtOAc
35%	18 h	Cerrado con agitación media	100 Hexano, 9:1 Hex-EtOAc
48%	20 h	Cerrado con agitación vigorosa	100 Hexano, 9:1 Hex-EtOAc
62%	8 h	Abierto con agitación media	100 Hexano, 9:1 Hex-EtOAc
65%	8 h	Abierto con agitación vigorosa	95:05 Hex-EtOAc, 8:2 Hex-EtOAc

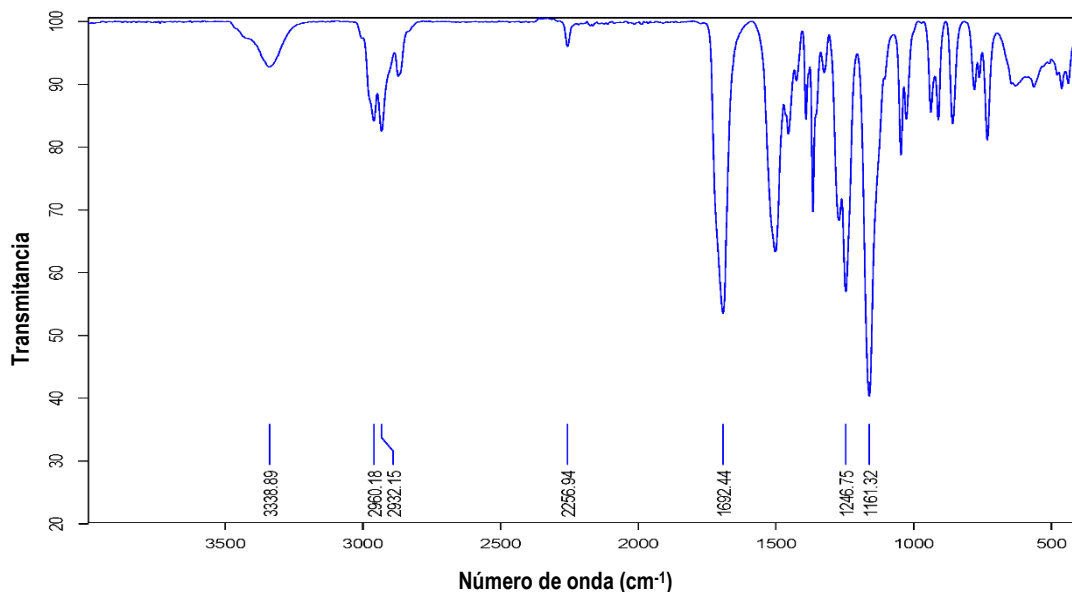
Esquema 3. Reacción de acoplamiento para la obtención del compuesto [NDA]Boc

5. Resultados y Discusión

Una vez optimizada la reacción se obtuvo un rendimiento máximo de 65% como se muestra en la tabla del esquema 3, en escalas de hasta 1.2 g en un sistema abierto con agitación vigorosa constante, debido a que la agitación nos permite tener una concentración de oxígeno elevada y los sistemas de elución nos ayudan a tener una separación óptima de los productos obtenidos. El producto [NDA]Boc fue caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas como se detalla a continuación.

5.2.1.1. IR

En la figura 11 se muestra el espectro infrarrojo del compuesto precursor para el ligante [NDA]Boc ($C_{14}H_{21}NO_2$), en el cual se pueden observar tres picos o bandas características, correspondientes a las vibraciones N-H, C-H y $C\equiv C$.



Grupo	Tensión (cm^{-1})	Flexión (cm^{-1})
N-H	3339	---
C-H	2960, 2932	1161
$C\equiv C$	2257	----
C=O	1692	----
C-O	1246	----

Figura 11. Espectro infrarrojo del [NDA]Boc

En la figura 11, se observa una señal poco intensa y ancha a una longitud de onda de 3339 cm^{-1} , la cual es característica de un enlace N-H, la banda que se encuentra a 2257 cm^{-1} se le atribuye al triple enlace de la molécula. En 2960 cm^{-1} y 2932 cm^{-1} están las bandas correspondientes a los alcanos

5. Resultados y Discusión

(CH₃ y CH₂), la señales que se observan a 1692 cm⁻¹ y 1246 cm⁻¹ se les atribuyen a las vibraciones de C=O y C-O respectivamente, las cuales corresponden a los enlaces correspondientes del grupo Boc.

5.2.1.2. RMN

En las figuras 12 y 13 se presentan los espectros de RMN ¹³C y RMN ¹H respectivamente, donde se puede observar los tipos de átomos y el orden de los que se compone la molécula.

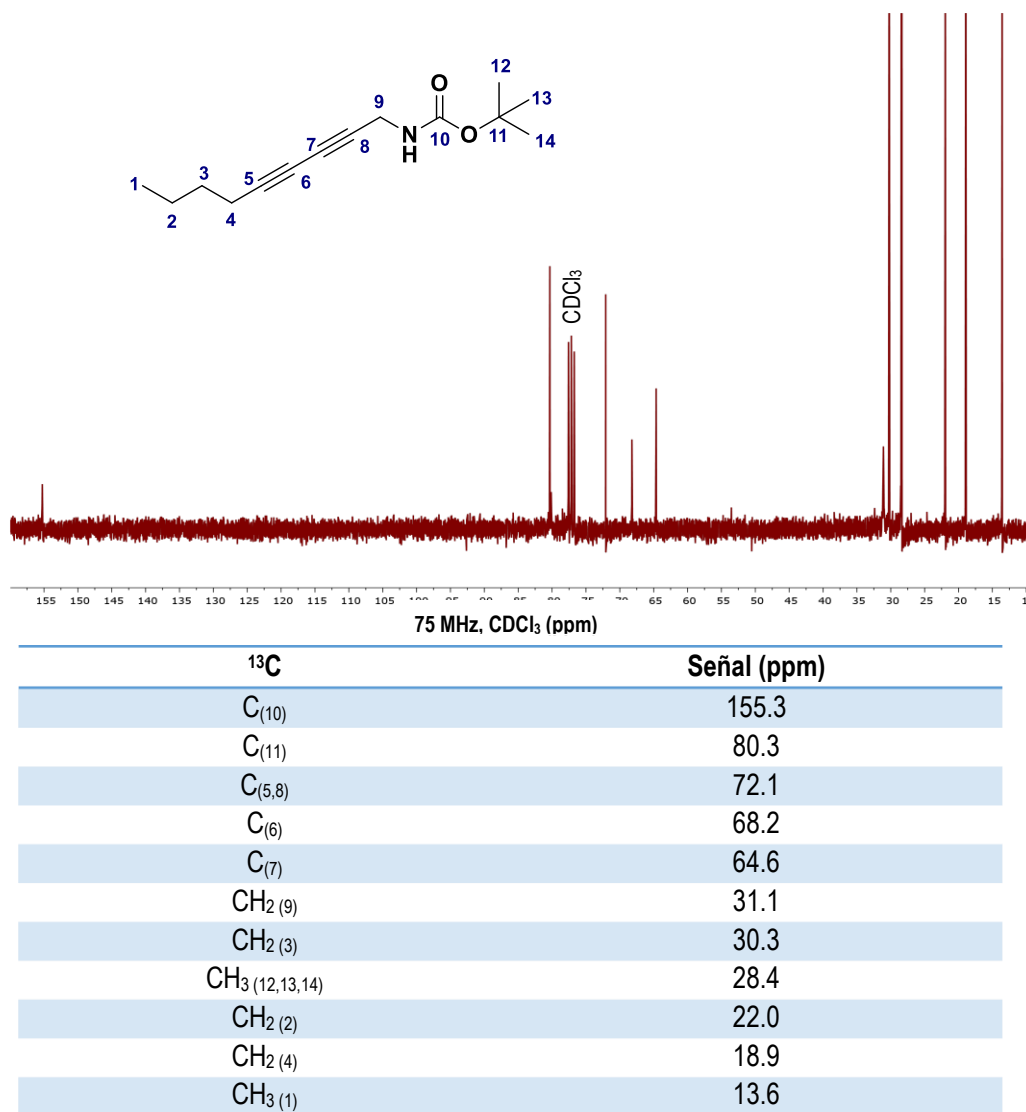


Figura 12. Espectro de RMN de ¹³C de [NDA]Boc.

En la figura 12 se observa una señal poco intensa a 155.3 ppm que pertenece al grupo carbonilo del carbamato. En la zona de alifáticos el carbono cuaternario del terbutilo es el primero y más intenso a

5. Resultados y Discusión

28.4 ppm seguido de las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del diino conjugado de la molécula.

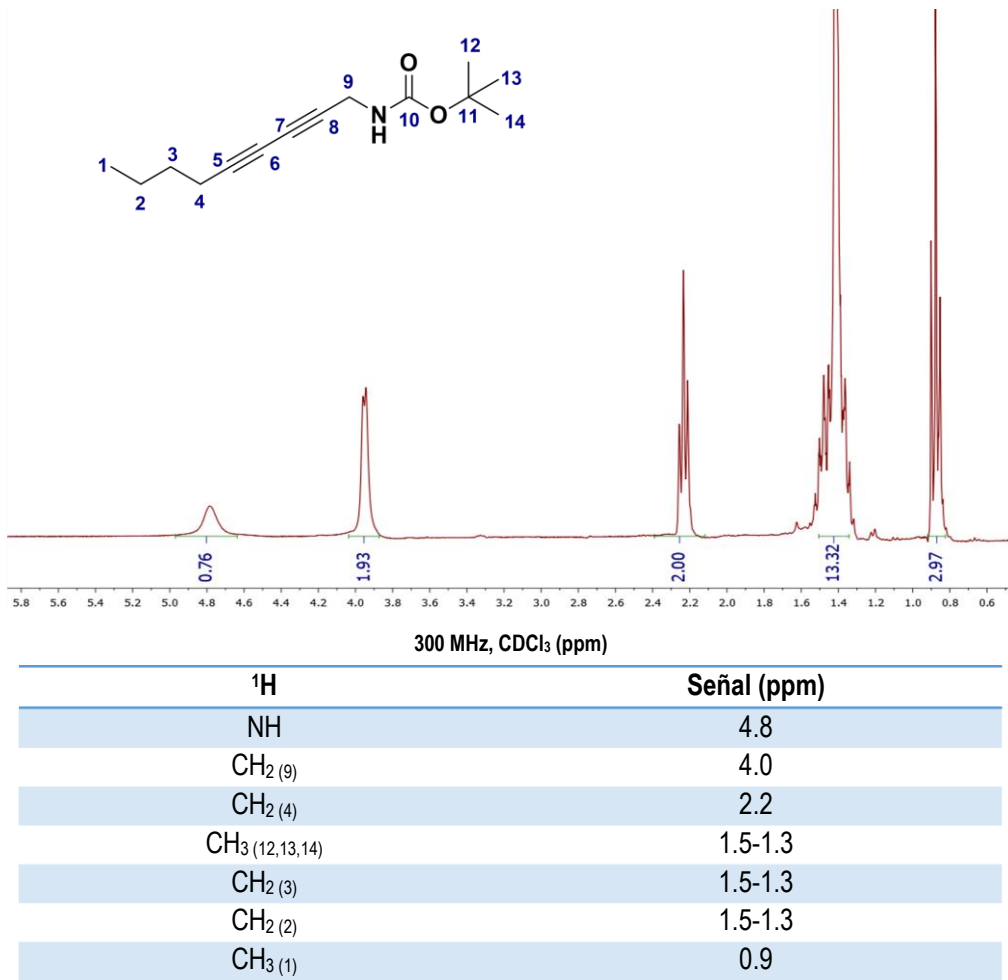


Figura 13. Espectro de RMN de ¹H del [NDA]Boc.

La figura 13 corresponde al análisis de RMN ¹H, se observa un singulete en 4.8 ppm de un protón que está unido a un nitrógeno, el cual es un elemento muy electronegativo. Lo anterior confirma la presencia de una amina secundaria, como ya se había observado en el espectro de IR, las demás señales corresponden a la cadena alifática unida a este N-H.

Las posiciones de las señales en el espectro dependen de la cercanía que tengan al grupo amino, ya que conforme más alejada se encuentre menos apantallados están los protones y aparecerán antes en el espectro. En esta misma imagen aparece un multiplete en 1.5-1.3 ppm que pertenecen a los hidrógenos del *terbutilo* y a los protones de los metilenos 2 y 3 de la cadena alifática.

5. Resultados y Discusión

5.2.1.3. Espectrometría de Masas

La técnica utilizada fue el análisis directo en tiempo real (DART por sus siglas en inglés direct analysis in real time). Este análisis se basa en una transferencia de protones que produce la ionización positiva de la muestra, las especies más estables forman el pico base y el peso de la molécula se puede obtener con el ion molecular (M+1). En el espectro de masas para el compuesto [NDA]Boc se puede observar que el M+1 corresponde al pico que se encuentra en 236 m/z lo que ajusta satisfactoriamente con la fórmula $[C_{14}H_{21}NO_2]^+$, el pico más intenso correspondiente al pico base, el cual se encuentra en 180 m/z que corresponde a la especie más estable (figura 14).

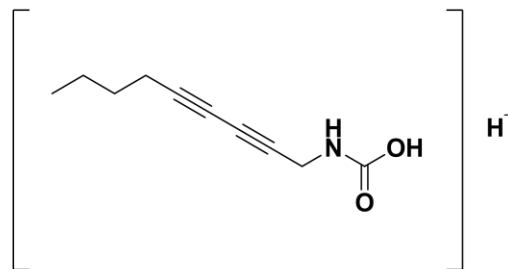
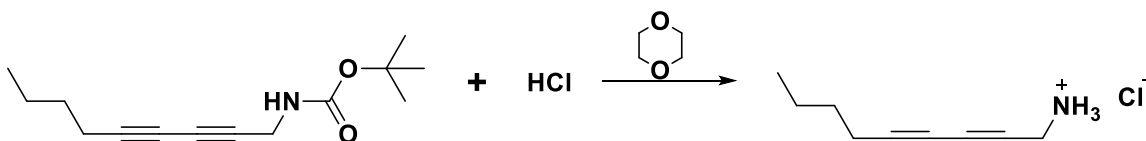


Figura 14. Especie más estable $[C_{10}H_{14}NO_2]^+$ del compuesto [NDA]Boc

De acuerdo a la caracterización espectroscópica se pudo corroborar que el producto [NDA]Boc se obtuvo con buena pureza y que tiene la estructura propuesta el esquema 3.

5.2.2. Desprotección y obtención de [NDA]Cl



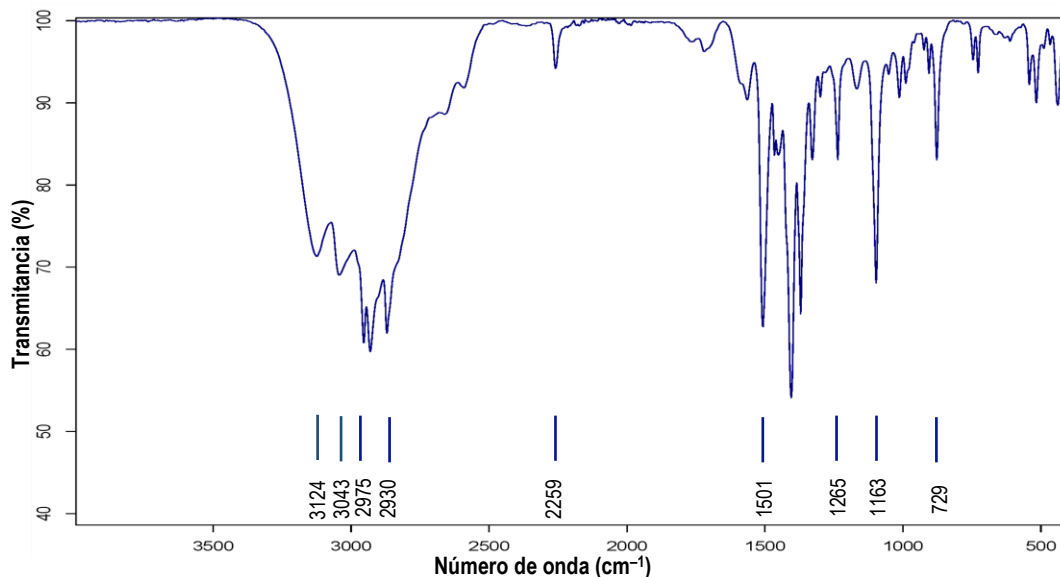
Esquema 4. Reacción de desprotección para la obtención del compuesto [NDA]Cl

Una vez obtenido el compuesto [NDA]Boc se procedió a su desprotección (Esquema 4). La desprotección se realiza en medio ácido utilizando HCl en dioxano para que la sal generada [NDA]Cl precipite en forma de un sólido cristalino blanco con un rendimiento del 78%. De igual manera que la especie anterior, el [NDA]Cl se caracterizó por diversas técnicas espectroscópicas, las cuales se discuten a continuación.

5. Resultados y Discusión

5.2.2.1. IR

La figura 15 es el espectro infrarrojo de [NDA]Cl ($C_9H_{14}NCl$), en el cual se pueden observar dos picos o bandas sobresalientes, que corresponden a las vibraciones $C\equiv C$ y $C-H$.



Grupo	Tensión (cm^{-1})	Flexión (cm^{-1})
N-H	3124, 3043	---
C-H	2975, 2930	1163
$C\equiv C$	2259	---
C-C	1501	729
C-N	1265	---

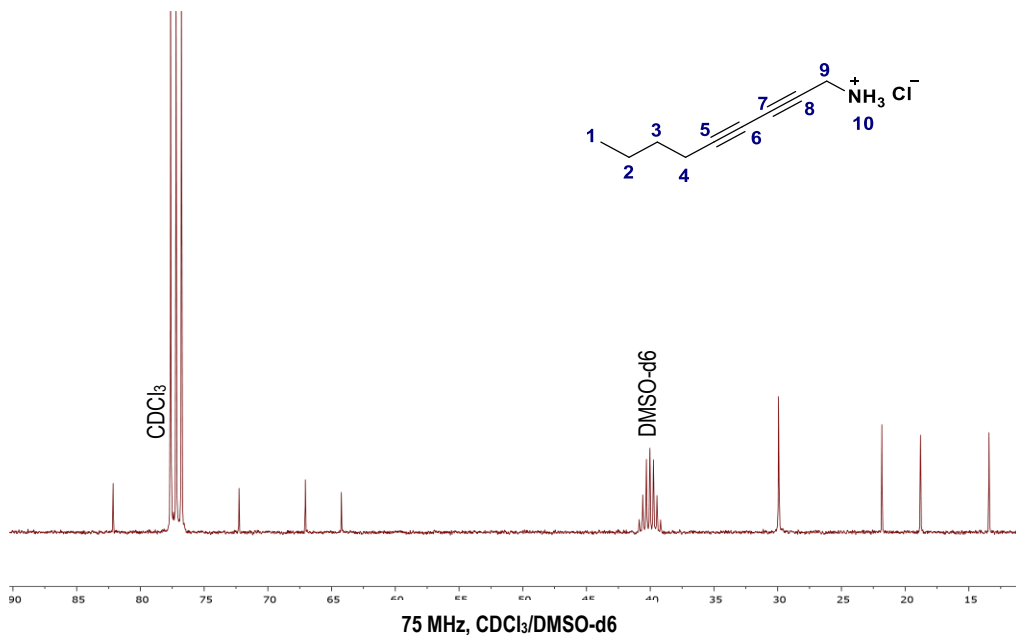
Figura 15. Espectro infrarrojo del [NDA]Cl

Las bandas que se observan a 2975 cm^{-1} y 2930 cm^{-1} corresponden a una vibración de $C-H$, esta banda es bastante ancha e intensa debido a que los estiramientos de los enlaces $N-H$ del ion amonio se traslapan, los cuales se distinguen en 3124 cm^{-1} y 3043 cm^{-1} . La banda que se encuentra a 2259 cm^{-1} es la señal característica de la vibración $C\equiv C$ del diino conjugado de la molécula. Finalmente, la que se observa a 1265 cm^{-1} se le atribuye a una vibración de los átomos $C-N$, lo que confirma la presencia del grupo amino (Figura 15).

5. Resultados y Discusión

5.2.2.2. RMN

Para el análisis del ligante [NDA]Cl se utilizó una mezcla de disolventes deuterados debido a que la solubilidad de este compuesto disminuyó después de la desprotección.



¹³ C	Señal (ppm)
C ₍₈₎	82.1
C ₍₅₎	72.3
C ₍₆₎	67.1
C ₍₇₎	64.2
CH ₂ (3,9)	29.9
CH ₂ (2)	21.8
CH ₂ (4)	18.8
CH ₃ (1)	13.4

Figura 16. Espectro de RMN de ¹³C del ligante [NDA]Cl.

En la espectroscopia de RMN de ¹³C se observó que las cuatro señales de baja intensidad que se encuentran desde 82.1 ppm hasta 64.2 ppm en la figura 16 corresponden a los carbonos cuaternarios del dieno conjugado. Las señales que se encuentran a 77.1 ppm y 40.1 ppm son características de los disolventes deuterados, CDCl₃ y DMSO-d₆ respectivamente. El traslape que se da entre el carbono 3 y 9 se debe a una similitud en el ambiente magnético, esto se observa en el análisis de correlación (Anexo 1) HSQC por sus siglas en inglés heteronuclear single quantum correlation spectroscopy.

5. Resultados y Discusión

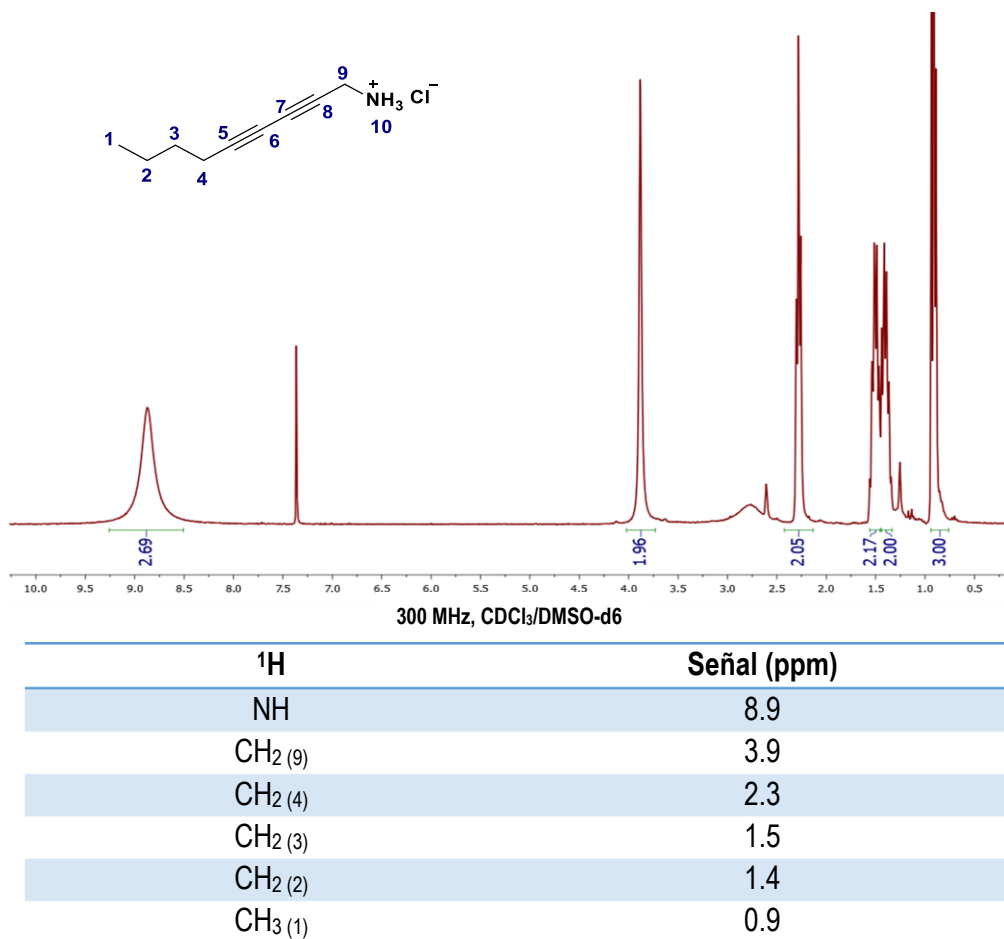


Figura 17. Espectro de RMN de ¹H del ligante NDA

En la figura 17 se observa un singlete en 8.9 ppm del protón de la amina, el cual se encuentra mayormente desplazado por la presencia del ion cloro y la mezcla de disolventes. Las demás señales corresponden a la cadena alifática unida a este NH, los picos que están en 7.4 ppm y 2.6 ppm, corresponden a los disolventes deuterados.

5.2.2.3. Espectrometría de Masas

En el espectro de masas (anexo 2) se puede observar que la molécula presenta poca fragmentación, el M-Cl se encuentra en 136 m/z, el cual corresponde a la masa molecular del catión amonio en la estructura del [NDA]Cl. Este además correspondía al pico base de la estructura propuesta en el esquema 3, es decir NDA (figura 18).

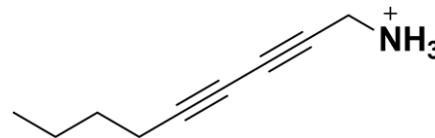


Figura 18. Especie más estable [C₉H₁₄N]⁺ del compuesto [NDA]Cl

5. Resultados y Discusión

5.2.2.4. TGA y DSC

En la figura 19, se muestra la gráfica correspondiente al análisis de DSC, donde se observan las transiciones térmicas del ligante [NDA]Cl.

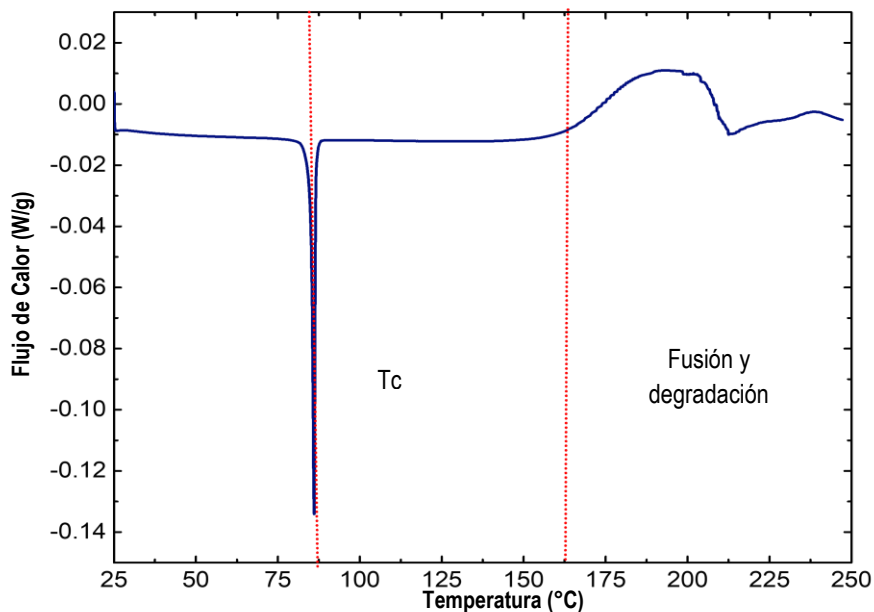


Figura 19. Termograma de DSC de [DNA]Cl

En la imagen anterior (figura 19) se aprecian los cambios de pendientes a lo largo de toda la gráfica. El primer cambio (81-86 °C) corresponde a la temperatura de recristalización (T_c), el segundo (158-185 °C) es la temperatura de fusión seguido inmediatamente de la descomposición del ligante, lo que es muy diferente con lo reportado por Besace et. al en 1970, donde dice que la temperatura de descomposición es de 220 °C [8].

En el caso del termograma de TGA (Anexo 3) es posible determinar la pérdida de masa conforme se aumenta la temperatura. Estos experimentos nos permitieron evaluar la estabilidad de la molécula [NDA]Cl, lo que a su vez nos permite establecer rangos iniciales de temperaturas en las que podemos trabajar sin afectar a nuestro compuesto.

El rendimiento global de nuestra síntesis es de 51% a lo largo de dos pasos de reacción; el cual es superior al 31% a lo largo de cuatro pasos de reacción reportado por Besace et al [8]. Es así que la técnica presentada en esta sección representa una opción más barata, rápida y con mejores rendimientos.

5. Resultados y Discusión

5.4. Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas con NDA

Como se discutió anteriormente, la perovskitas híbridas se obtienen por métodos de autoensamblaje en disolución. Las condiciones específicas de cada autoensamblaje dependen del metal, halogenuro y el catión orgánico a utilizar por lo que encontrar las condiciones ideales es un proceso de suma importancia y que puede ser muy laborioso. A continuación, se describe la síntesis y caracterización de las perovskitas híbridas: $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$.

En general, la síntesis del material se realizó utilizando el ligante $[\text{NDA}]\text{Cl}$ en medio ácido con el halogenuro de plomo correspondiente (PbX_2), las condiciones para la síntesis son específicas para cada halogenuro, la síntesis correspondiente se describe en la sección experimental en la página 56. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas como se detallan a lo largo de esta sección.

5.4.1. $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$

La síntesis de la perovskita de cloro se realizó en un sistema ácido clorhídrico-metanol a baja temperatura, se obtuvieron cristales brillantes incoloros con un rendimiento de 72%.

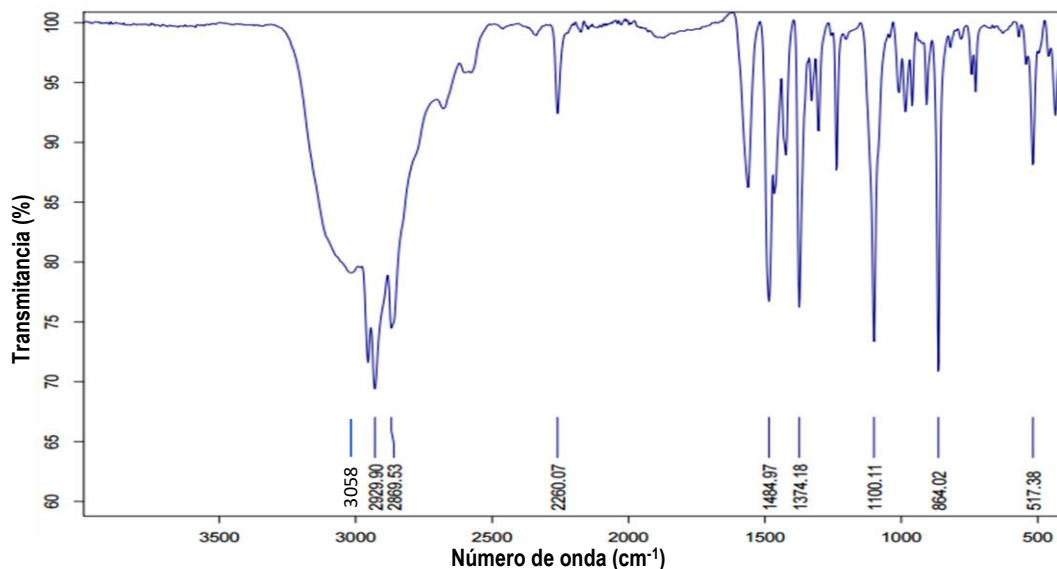
5.4.2. $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$

La síntesis de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ se realizó en un sistema ácido de acetonitrilo-metanol a baja temperatura, se obtuvieron cristales incoloros con un rendimiento de 50%.

5.4.3. IR

El análisis de IR para las perovskitas se hizo para confirmar la incorporación de la molécula orgánica dentro del material, ya que este podría no incorporarse o sufrir modificaciones químicas durante la síntesis del material, por ejemplo, en reacciones de adición con el haloácido o de autopolimerización.

5. Resultados y Discusión

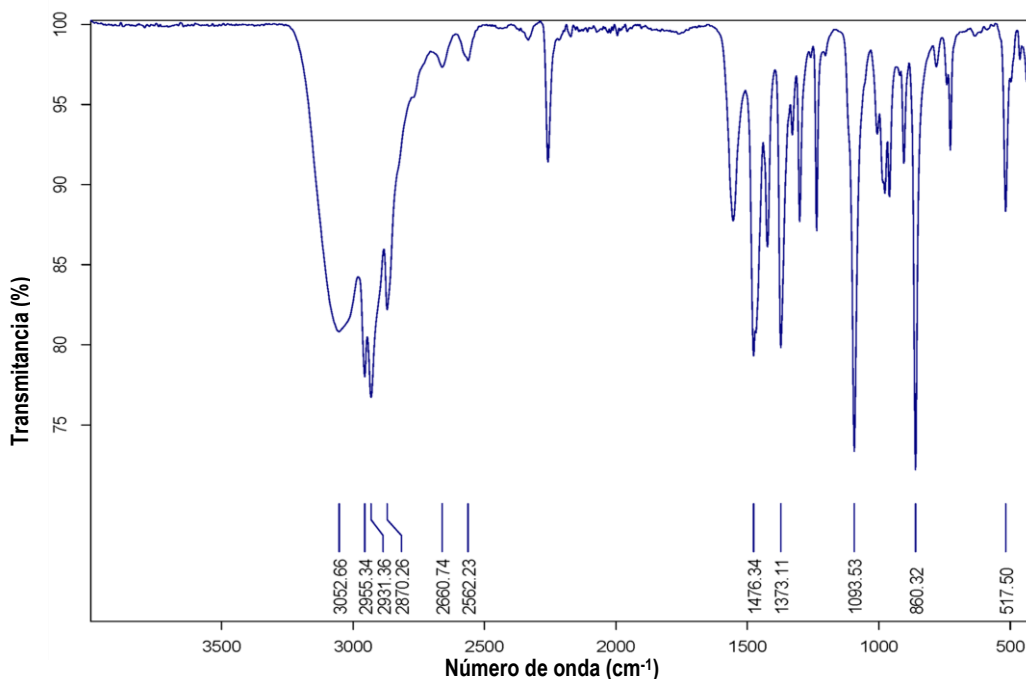


Grupo	Tensión (cm ⁻¹)	Flexión (cm ⁻¹)
N-H	3058	---
C-H	2929, 2869	1374
C≡C	2260	---
C-C	1484	864
C-N	1100	---

Figura 20. Espectro infrarrojo de $[NDA]_2PbCl_4$

El infrarrojo de $[NDA]_2PbCl_4$ (figura 20) es muy similar al del ligante $[NDA]Cl$ (figura 15) excepto en las bandas de estiramiento de N-H del amonio. En el ligante aislado se pueden observar dos en 3124 y 3043 cm^{-1} mientras que en esta solo se observa una señal menos definida a 3058 cm^{-1} , lo que nos indica una mayor interacción de enlaces de hidrógeno dentro de la perovskita que en el ligante aislado. Las vibraciones de C-H correspondientes al esqueleto alifático de NDA las podemos observar a 2929 cm^{-1} y 2869 cm^{-1} . También se observa una banda en 2260 cm^{-1} ; que corresponde a las vibraciones $C\equiv C$ del diino conjugado y que es semejante a la observada en la materia de partida (2259 cm^{-1}). Finalmente, se observa una señal a 1100 cm^{-1} se le atribuye a una vibración de los átomos C-N, lo que confirma la presencia del grupo amonio.

5. Resultados y Discusión



Grupo	Tensión (cm ⁻¹)	Flexión (cm ⁻¹)
N-H	3052	---
C-H	2955, 2870	1373
C≡C	2259	---
C-C	1476	860
C-N	1093	---

Figura 21. Espectro infrarrojo de $[NDA]_2PbBr_4$

De manera semejante, el espectro de infrarrojo de $[NDA]_2PbBr_4$ (figura 21) muestra bandas a 2955 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} corresponden a vibraciones C–H, el ancho de la banda nos indica que hay traslape con la señal del ion amonio que se observa como una señal ancha en 3052 cm^{-1} . La banda que se encuentra a 2259 cm^{-1} corresponde a la vibración C≡C del diino conjugado de la molécula. Finalmente, la que se observa a 1093 cm^{-1} se le atribuye a una vibración de los átomos C–N, lo que confirma la presencia del grupo amino de la molécula orgánica.

En comparación con el espectro de $[NDA]Cl$ los espectros de $[NDA]_2PbCl_4$ y $[NDA]_2PbBr_4$ son muy similares, lo que nos sugieren fuertemente que el catión NDA ha sido incorporado de manera exitosa y sin sufrir modificaciones químicas durante la síntesis del material. Es importante mencionar que no se espera observar ninguna señal correspondiente a la parte inorgánica del material, dado que las señales asociadas a enlaces Pb–Cl y Pb–Br se encuentran fuera del intervalo de detección de nuestro equipo, ya que se encuentran por debajo 480 cm^{-1} [1].

5. Resultados y Discusión

5.4.4. TGA y DSC

Las transiciones térmicas de los materiales $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ se determinaron por medio de DSC, con la finalidad de encontrar la temperatura idónea para realizar una posible polimerización térmica. En las figuras 22 y 23 se observa claramente estos cambios de pendiente que corresponden a transiciones endotérmicas cuando los picos son hacia abajo y exotérmicas cuando son hacia arriba.

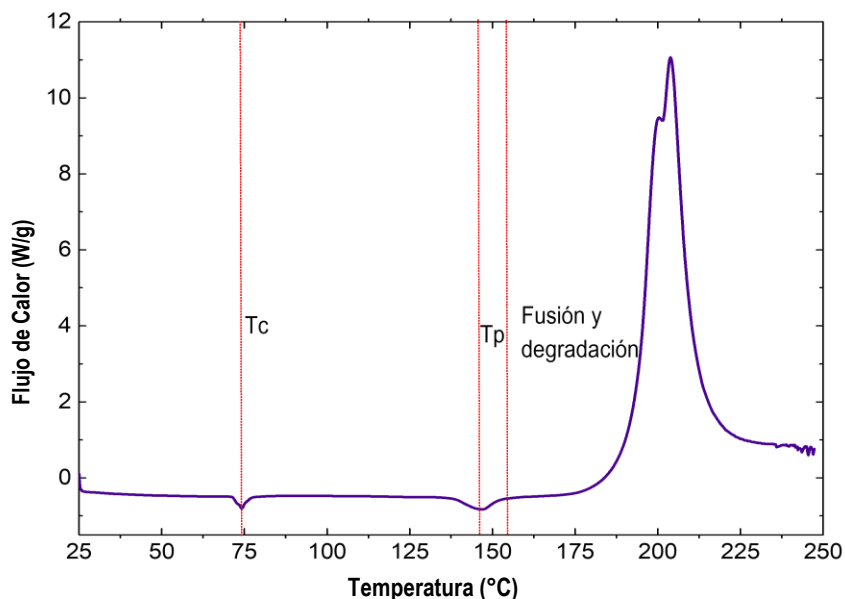


Figura 22. Termograma de DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$

En la imagen anterior (figura 22) se aprecian los cambios de pendientes a lo largo de toda la gráfica. El primer cambio (71-74 °C) corresponde a la temperatura de recristalización (T_c), el segundo (137-146 °C) corresponde a un cambio de fase (T_p) del cristal, a pesar de seguir siendo una perovskita la cristalinidad baja y aparecen nuevas fases dentro del mismo, y a partir de 155°C es la temperatura de fusión y descomposición del material.

5. Resultados y Discusión

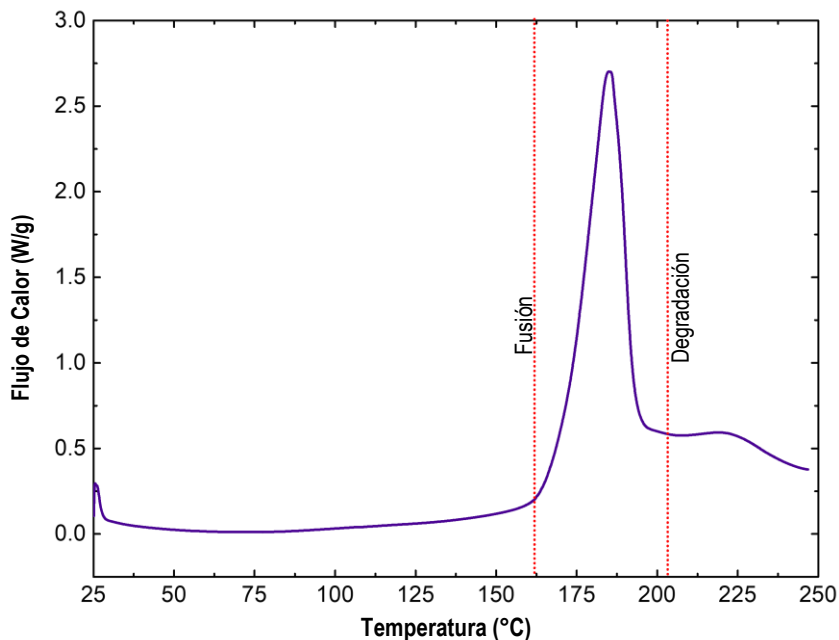


Figura 23. Termograma de DSC de [NDA]₂PbBr₄

Por su parte, en el espectro de DSC de [NDA]₂PbBr₄ (figura 23) se aprecian los cambios de pendientes a lo largo de toda la gráfica, el primero (162-185 °C) corresponde a la temperatura de fusión y a partir de los 203 °C se puede detectar el inicio de la descomposición del material. El TGA de estas perovskitas (Anexos 4 y 5) nos muestra que no existe pérdida de masa sino hasta su fusión-descomposición.

5.4.5. UV-vis en sólidos

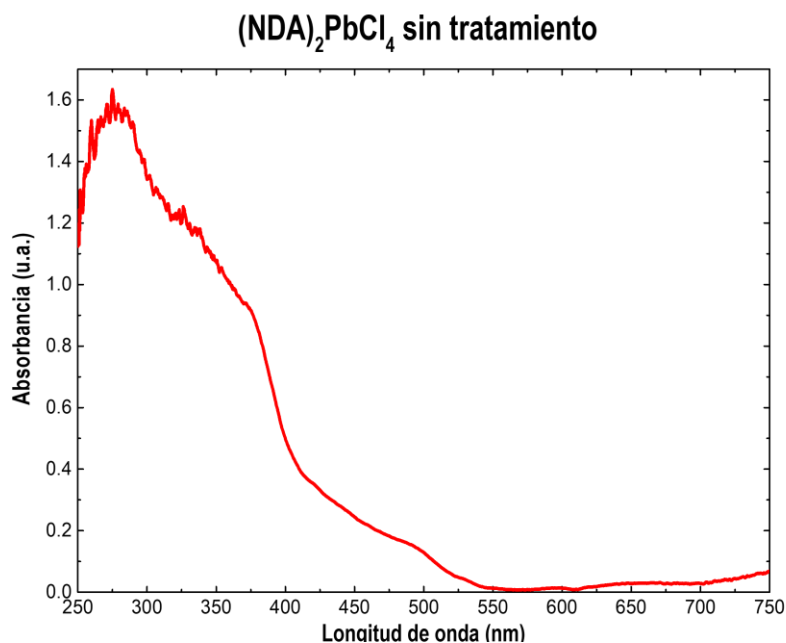


Figura 24. Absorción de UV-VIS de [NDA]₂PbCl₄ sin tratamiento

5. Resultados y Discusión

La absorbancia se analizó por medio de UV-VIS para ambos materiales. El espectro de absorción UV-vis de la perovskita de cloro tiene un pico de absorbancia en 274 nm y un decaimiento de la misma a partir de 374 nm (figura 24), lo que indica que es un compuesto incoloro ya que su punto máximo de absorbancia se encuentra fuera del espectro visible y deja de absorber en éste.

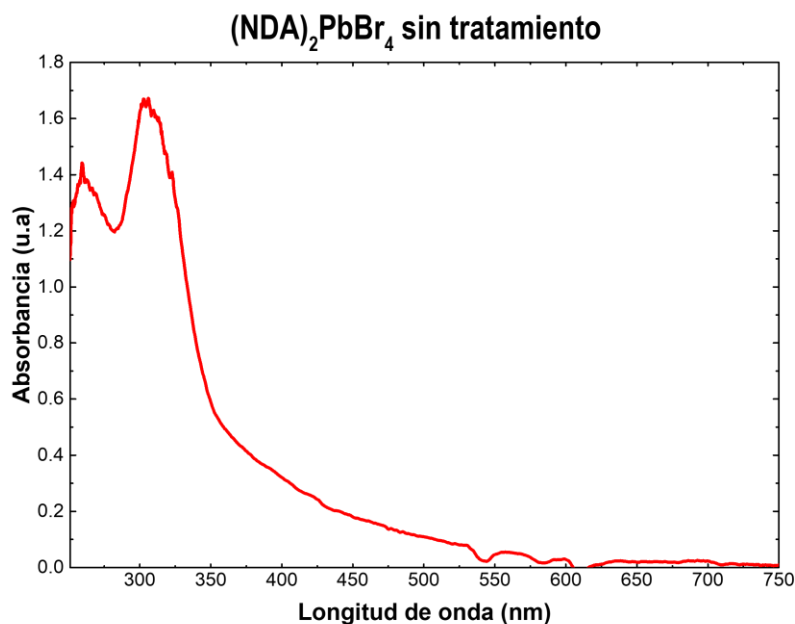


Figura 25. Absorción de UV-VIS de [NDA]₂PbBr₄ sin tratamiento

Por su parte, en el espectro de la perovskita de bromo, [NDA]₂PbBr₄, se observa el pico de absorbancia máxima en 304 nm y deja de absorber a partir de 324 nm, lo cual nos indica que el material es incoloro, como se puede observar en la figura 25. Es también importante mencionar que este tipo de espectros de absorción es representativo de este tipo de materiales [21].

5.4.6. Difracción de RX

La técnica de difracción de rayos X nos permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra en forma de polvo cristalino, nos permite comprobar si se ha obtenido la estructura cristalina deseada sin la presencia de otras fases adicionales o impurezas.

5. Resultados y Discusión

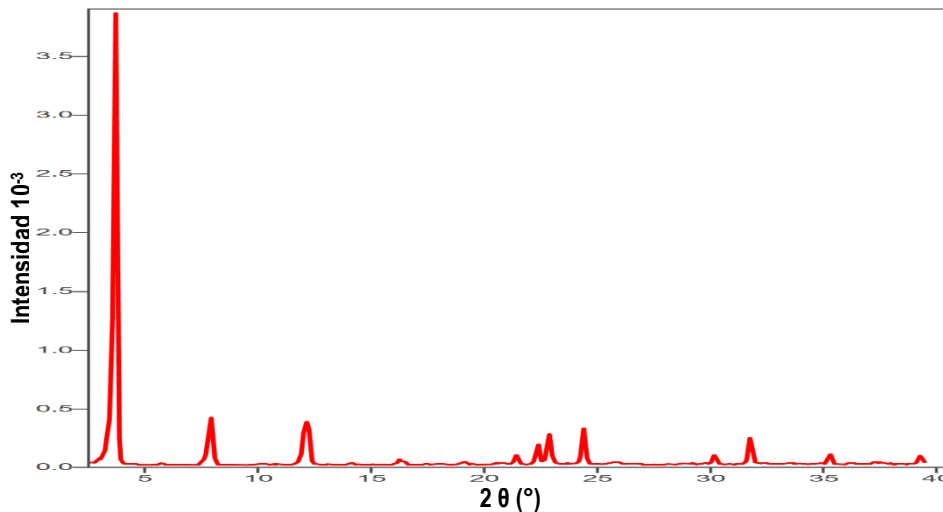


Figura 26. Difractograma de rayos X de [NDA]₂PbCl₄ sin tratamiento

En el difractograma anterior (figura 26) se observan tres picos de difracción principales situados a 4.15°, 8.34° y 12.55°, el primero muy intenso y los dos siguientes son poco intensos. Los tres son muy estrechos característicos de una estructura cristalina laminar con un espaciado interlaminar de ~21.2 Å, lo cual es congruente con la distancia interlaminar esperada para una perovskita híbrida bidimensional de este tipo, pues es una distancia adecuada para albergar dos cationes NDA perpendiculares o semi-perpendiculares a las láminas inorgánicas. No se identifican picos adicionales característicos de impurezas o segregaciones.

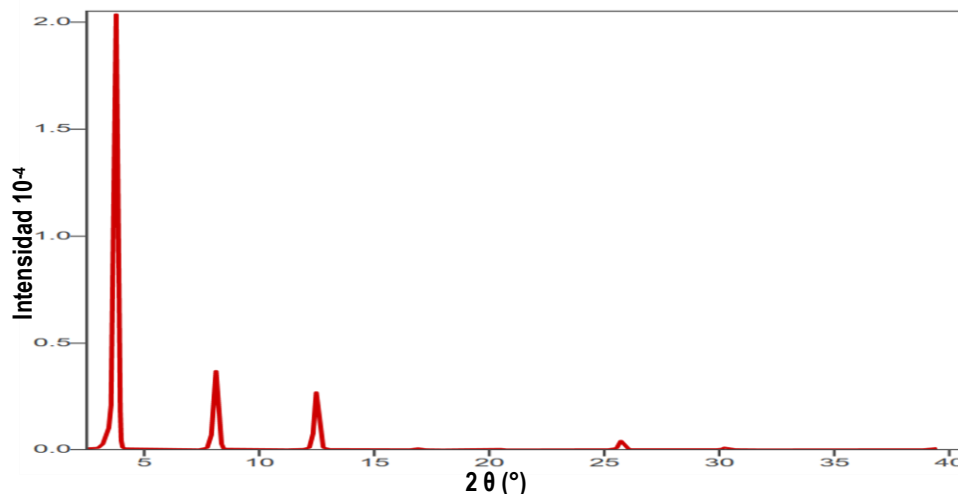


Figura 27. Difractograma de rayos X de [NDA]₂PbBr₄ sin tratamiento

En la figura 27 se observan cuatro picos de difracción principales situados a 4.27°, 8.57°, 12.99° y 26.23°, el primero muy intenso y los tres siguientes son poco intensos. Los cuatro son muy estrechos

5. Resultados y Discusión

característicos de una estructura laminar muy cristalina y ordenada con una distancia interlaminar de $\sim 20.7 \text{ \AA}$, que es ligeramente más pequeña que la de la perovskita de cloro. No se identifican picos adicionales característicos de impurezas o segregaciones. En comparación con el difractograma de la perovskita de cloro podemos observar que los primeros tres picos se encuentran en una posición similar, con menos de 0.5° de diferencia, lo que nos indica que tenemos una estructura muy parecida entre estos materiales, es decir, probablemente sean materiales isoestructurales.

5.5 Modificaciones postsintéticas de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$

5.5.1 Tratamiento de Radiación UV

Un método común para promover la polimerización en estado de sólido de diacetilenos es la irradiación de estos materiales con luz ultravioleta [21, 18]. Dado los amplios antecedentes con este tipo de modificaciones se decidió irradiar los materiales obtenidos con luz UV con una longitud de onda de 254 nm por 20 horas en atmósfera de nitrógeno. Se eligió esta longitud de onda dado que es el punto máximo de absorbancia de nuestro diino conjugado. El resultado de este tratamiento fueron cristales de color ligeramente amarillos para ambas perovskitas como se observa en las figuras 28 y 29.



Figura 28. Comparación de la perovskita de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después de irradiarlo



Figura 29. Comparación de la perovskita de $(\text{NDA})_2\text{PbBr}_4$ antes y después de irradiarlo

5. Resultados y Discusión

A pesar del ligero cambio de color observado, no se percibieron cambios significativos en los espectros de absorción UV-VIS, en los difractogramas de rayos X, en los espectros de Raman ni en los termogramas en comparación con el material de partida (Anexos 6-13). Estos resultados nos llevaron a la conclusión de que, bajo estas condiciones, no existe una modificación significativa de nuestro material. Esto se podía deber a que la absorción de luz UV de las capas inorgánicas es muy alta y no permite que esta energía llegue a la parte orgánica de la perovskita.

5.5.2 Tratamiento Térmico

Dado que no se observaron cambios importantes con el tratamiento por radiación UV, se decidió probar el tratamiento térmico, con el cual se podrían obtener los resultados esperados. De acuerdo en lo observado en los termogramas y las calorimetrías de nuestros materiales (figuras 22 y 23) se decidió que para el tratamiento postsintético con temperatura una parte del material se calentaría a 130 °C bajo atmósfera de nitrógeno por 18 horas. Una vez transcurrido este tiempo se obtuvieron cristales de color café claro para la perovskita $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y color café oscuro para $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ como se muestra las figuras 32 y 33.



Figura 32. Comparación de la perovskita de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después de calentarlo

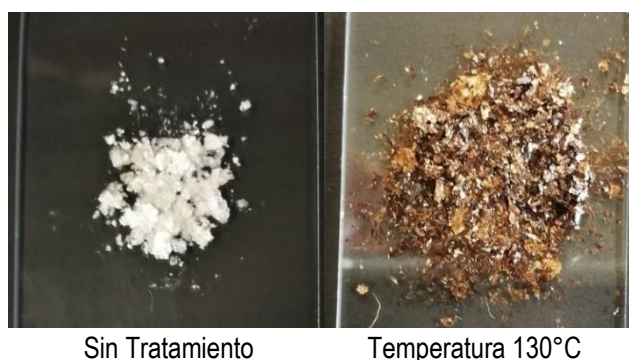


Figura 33. Comparación de la perovskita de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ antes y después de calentarlo

5. Resultados y Discusión

5.5.2.1 Difracción de rayos X

En las figuras 34 y 35 se representan las difracciones de rayos X antes y después del tratamiento térmico para los materiales $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ respectivamente.

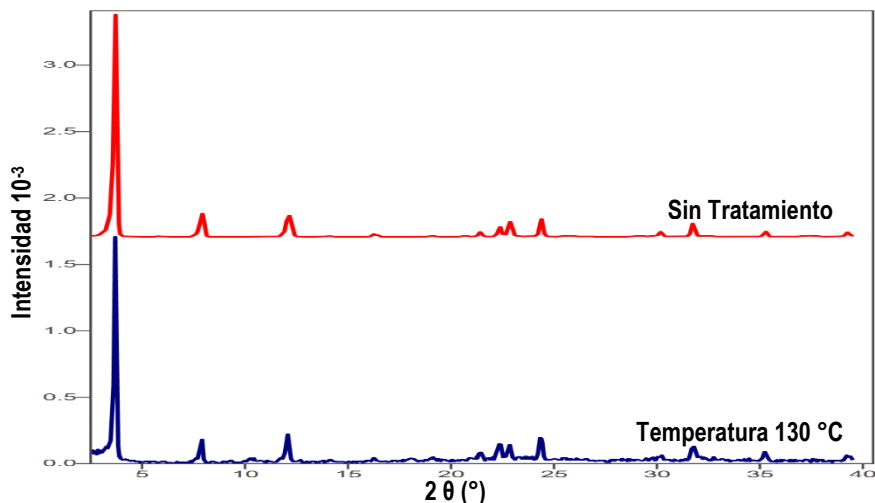


Figura 34. Difractograma de rayos X de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después del tratamiento de temperatura

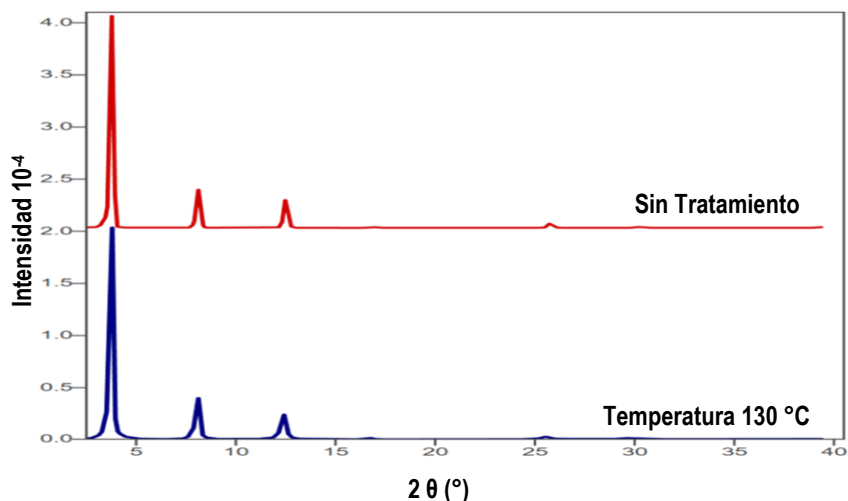


Figura 35. Difractograma de rayos X de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ antes y después del tratamiento de temperatura

En los difractogramas (figura 34 y 35) anteriores vemos que el número y posición de los picos son bastante similares antes y después de calentarlos, no se identifican picos adicionales característicos de impurezas o segregaciones ni la presencia de otras fases adicionales. El hecho de que no se observe un cambio significativo en los difractogramas de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ después del tratamiento térmico nos permite proponer que la estructura de perovskita bidimensional se mantiene

5. Resultados y Discusión

después del tratamiento, en particular, que las láminas inorgánicas, las cuales tienen el grueso de la densidad electrónica, no han sido modificadas y por lo tanto no se observan cambios significativos en el patrón de difracción. Este tipo de comportamiento se ha observado en transformaciones topoquímicas [5] y en particular en perovskitas híbridas [30]. Es así que también podemos suponer que los cambios en la coloración son debidos a una transformación en el fragmento orgánico del material y no hay posibles cambios en la parte inorgánica.

5.5.2.2 Raman

Para determinar lo que ocurría dentro del cristal después del tratamiento postsintético se realizó un estudio de Raman, debido a que la estructura de la molécula cambia después del tratamiento térmico y es difícil determinarlo por medio de IR pues no se observan cambios significativos en dicho espectro.

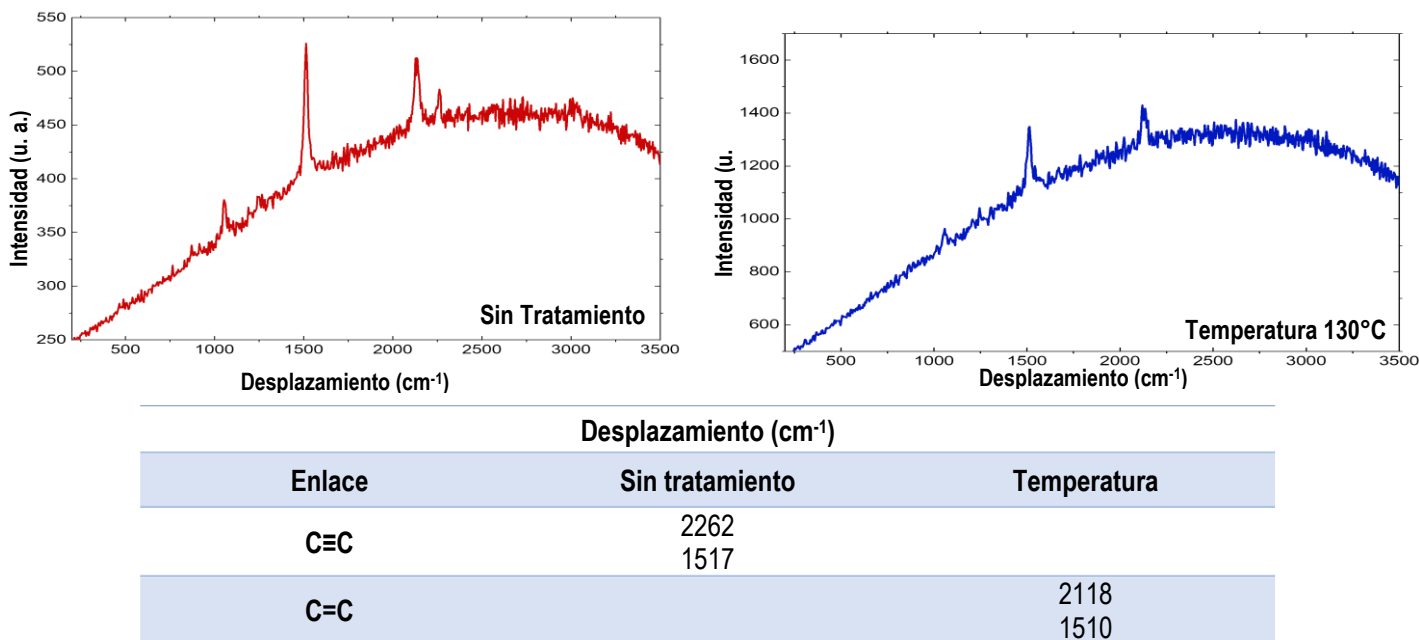


Figura 35. Espectro de Raman de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después del tratamiento térmico

Las bandas que se observan en el Raman (figura 35) de la muestra de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ sin tratamiento en 2262 cm^{-1} y 1517 cm^{-1} (señal de enlace π) corresponde a la vibración del triple enlace del carbono. La señal en 2262 cm^{-1} desaparece después del tratamiento con temperatura y aparece una banda alrededor de 2118 cm^{-1} , que corresponde al doble enlace (C=C) de la molécula, de acuerdo con lo reportado por Melveger y Baughman en 1973 [19].

5. Resultados y Discusión

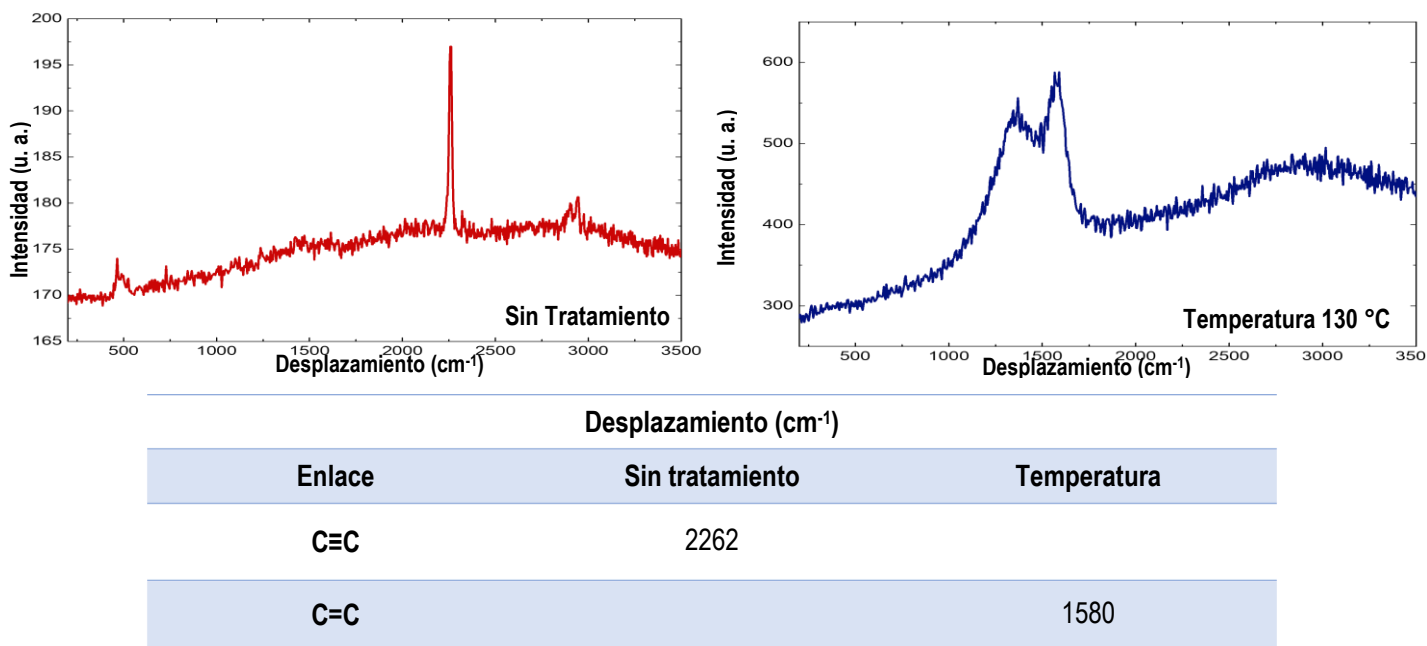


Figura 36. Espectro de Raman de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ antes y después del tratamiento con temperatura

La señal que se observa en el Raman (figura 36) de la muestra de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ sin tratamiento en 2262 cm^{-1} corresponde a la vibración del triple enlace del carbono ($\text{C}\equiv\text{C}$), las otras que se pueden ver alrededor de 2900 cm^{-1} y 470 cm^{-1} se le puede atribuir a la vibración de enlace de C-H y Pb-Br respectivamente. El espectro que se obtuvo después del tratamiento con temperatura, muestra dos nuevas señales, una en 1580 cm^{-1} que corresponde a el doble enlace C=C y otra a 1350 cm^{-1} que podría corresponder a la vibración C-N. No es posible observar las bandas que aparecen alrededor de 2100 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , debido a que las señales 2262 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} son demasiado intensas.

5.5.2.3 TGA y DSC

El análisis térmico para las muestras tratadas con temperatura ($[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$) ya no presentan las mismas transiciones que el material antes de ser calentadas. En las figuras 37 y 38 podemos observar los cambios en las muestras mientras se aumenta la temperatura.

5. Resultados y Discusión

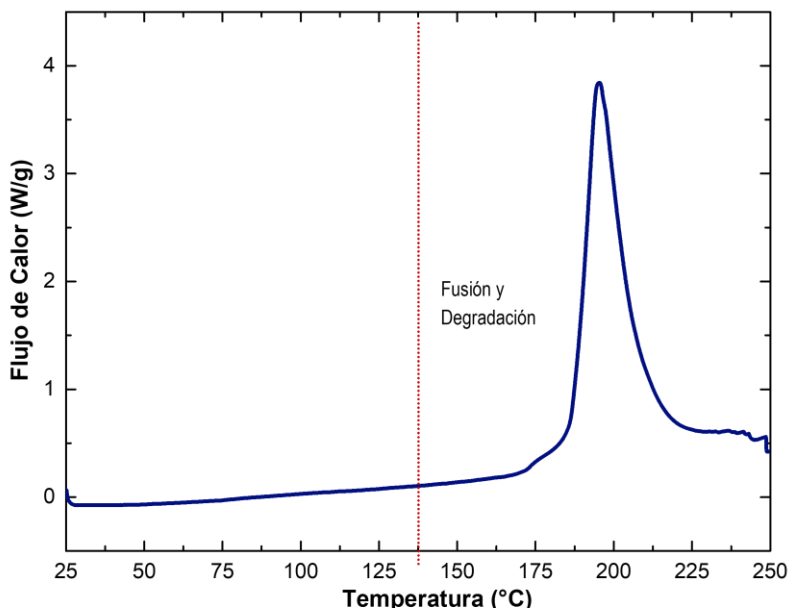


Figura 37. Termograma de DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ después del tratamiento de temperatura a 130°C

En la figura 37, se aprecia como el DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ que ha sido tratado térmicamente es diferente al material antes de ser calentado. En particular se observa que los cambios de pendiente a lo largo de toda la gráfica son, una temperatura de fusión-descomposición a partir de 138°C . En comparación con la perovskita sin tratamiento, podemos observar que el punto máximo alcanzado en la temperatura de fusión-descomposición cambia de 155°C a 138°C , por lo que podría concluirse que la estabilidad térmica para este material disminuye después del tratamiento post-sintético como se muestra en el anexo 14.

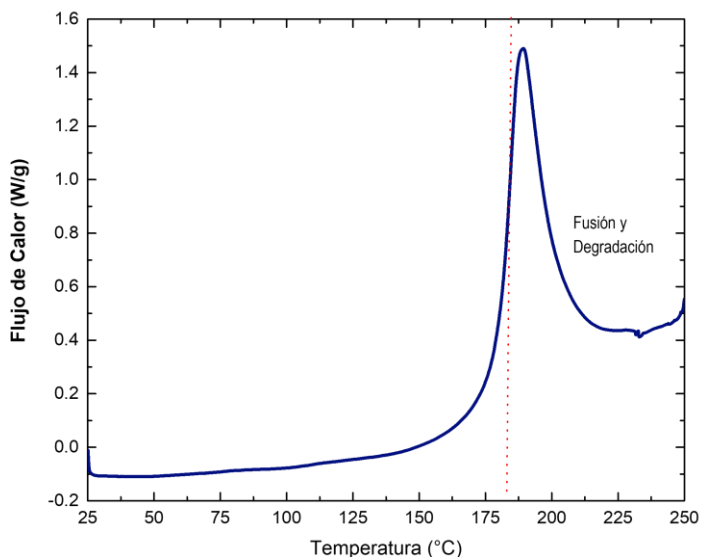


Figura 38. Termograma de DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ después del tratamiento de temperatura a 130°C

5. Resultados y Discusión

En la figura 38 se muestra el espectro de DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ que ha sido tratado térmicamente. En ella se observa que el cambio de pendiente que se encuentra en (156-188 °C) que corresponde a la temperatura de fusión y de acuerdo al TGA realizado para esta muestra (Anexo 15) a partir de los 190 °C se puede detectar el inicio de la descomposición del material. En comparación con la perovskita sin tratamiento, podemos observar que el punto máximo alcanzado en la temperatura de fusión cambia de 184 °C a 188 °C y la temperatura de descomposición cambio de 203 °C a 190 °C después del tratamiento, lo que nos sugiere que hay un cambio dentro de la estructura que le da diferentes propiedades.

5.5.2.4 UV-vis en sólidos

Después del tratamiento con temperatura el máximo de absorbancia prácticamente no cambia, pero el decaimiento sí (Figuras 39 y 40), ya que es menos pronunciado después de ser calentado y la absorbancia aumenta después del tratamiento, lo que nos permite sugerir que tenemos la presencia de una molécula cromófora.

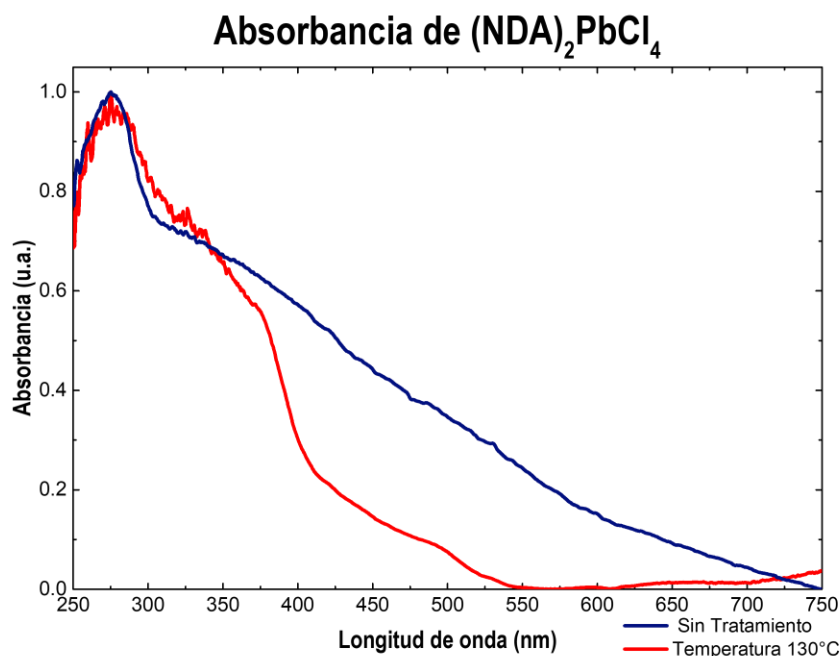


Figura 39. Absorción de UV-VIS de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después del tratamiento térmico

5. Resultados y Discusión

El pico de absorción antes y después del calentamiento se encuentra en 274 nm (figura 39). Nótese que el espectro después del tratamiento térmico cambia drásticamente, y el decaimiento cambia después de ser calentado, siendo menos pronunciado.

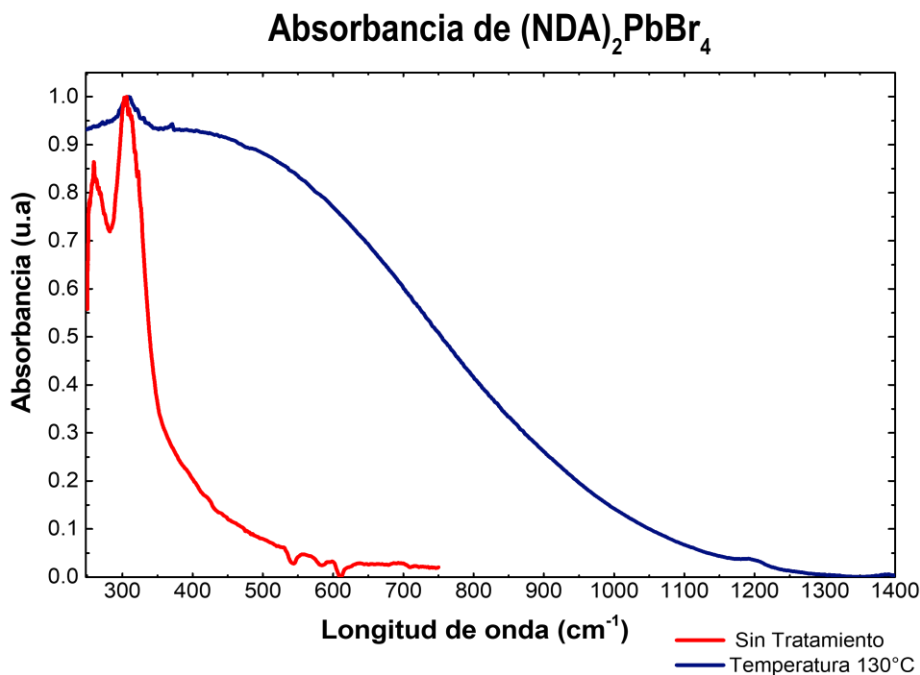


Figura 40. Absorción de UV-VIS de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ antes y después del tratamiento térmico

El pico de absorción de la perovskita de bromo sin tratamiento es de 305 nm y a partir de 320 nm su absorción disminuye drásticamente (figura 40). Después del tratamiento postsintético el máximo de absorción prácticamente no cambia, pero el resto del espectro cambia drásticamente, mostrando absorción de luz en todo el espectro visible y parte del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés). Esto es congruente con la coloración observada y también es un indicativo un posible cambio en la parte orgánica del material. Una posible explicación para este cambio de color es la polimerización topoquímica de este material para dar lugar a una perovskita híbrida con un polímero conjugado entre sus capas inorgánicas (semejante al mostrado en la figura 9), pues es bien conocido que este tipo de polímeros presentan coloraciones rojizas y absorciones en la parte roja e infrarroja del espectro electromagnético [5]. Hasta el momento, nuestros intentos por probar o refutar dicha hipótesis no han sido concluyentes, por lo que en un futuro cercano se realizarán estudios de caracterización más detallados.

6. Conclusiones

- ❖ La síntesis del ligante NDA por el método de Glaser nos permite obtener el compuesto [NDA]Cl en dos pasos con un rendimiento total de 51%, en comparación con el método utilizado por Besace en 1970, el cual se forma en cuatro pasos con un rendimiento total de 32%, por lo que la ruta utilizada es más directa, barata y con mejor rendimiento con respecto al otro método reportado.
- ❖ Se sintetizaron las perovskitas bidimensional de cloro [(NDA)₂PbCl₄] y bromo [(NDA)₂PbBr₄], optimizando las condiciones para cada uno. Los productos fueron caracterizados por IR, Raman, RX, TGA, DSC y UV-vis.
- ❖ Después de los estudios realizados y se hicieron diferentes tratamientos postsintéticos con calor y radiación UV. En ambas técnicas se observó un cambio de color, pero en el tratamiento por radiación no hay un claro cambio por los métodos analíticos usados mientras que en el térmico sí, por lo que la mejor alternativa de tratamiento postsintético es el térmico a una temperatura de 130 °C.
- ❖ En particular, el cambio en el color y el espectro Raman del compuesto [(NDA)₂PbBr₄] sugieren que ocurre un cambio en la estructura del fragmento orgánico introducido en la perovskita, mientras que el patrón de difracción de polvos indica que las características cristalográficas iniciales son conservadas. Lo que sugiere una transformación topoquímica donde la estructura bidimensional de la perovskita se mantiene, mientras que los fragmentos orgánicos sufren algún tipo de transformación, probablemente una polimerización.
- ❖ Dado que la absorción de luz mejora después del tratamiento térmico, se concluye que la incorporación de diacetilenos conjugados es una alternativa viable para mejorar la absorción de luz en celdas solares a partir de perovskitas híbridas bidimensionales. A pesar de esto, es necesario hacer una caracterización detallada del material después del tratamiento postsintético y analizar las características de esta perovskita como conductividad, estabilidad y facilidad para la obtención de películas delgadas, para así evaluar la factibilidad de ensamblar celdas fotovoltaicas a partir de estos materiales.

7. Sección Experimental

7.1. Consideraciones Generales

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de proveedores comerciales y fueron utilizados sin ningún tratamiento previo.

7.1.1. Reactivos utilizados para la síntesis de (NDA)Cl

Reactivo	Pureza	Proveedor	CAS
Boc-propargilamina	97%	Sigma-Aldrich	92136-39-5
Acetato de cobre monohidratado	98%	Sigma-Aldrich	6046-93-1
Hexino	98%	Sigma-Aldrich	693-02-7
Piperidina	99.5%	JT Baker	110-89-4
Cloruro de Amonio	99.5%	JT Baker	1 21 25-02-9
Sulfato de Sodio	99%	JT Baker	7757-82-6
Ácido Clorhídrico en dioxano	4 M	Sigma-Aldrich	7647-01-0
Diclorometano	95%	Tecsiquim	75-09-2
Hexano	95%	Tecsiquim	110-54-3
Acetato de etilo	95%	Tecsiquim	141-78-6

7.1.2. Reactivos utilizados para síntesis de perovskitas

Reactivo	Pureza	Proveedor	CAS
Cloruro de Plomo	98%	Sigma-Aldrich	7758-95-4
Bromuro de Plomo	98%	Sigma-Aldrich	10031-22-8
Ácido Clorhídrico	37%	Sigma-Aldrich	7647-01-0
Ácido Bromhídrico	48%	Sigma-Aldrich	10035-10-6
Metanol	95%	Tecsiquim	67-56-1
Acetonitrilo	98%	Sigma-Aldrich	75-058
Hexano	98%	Sigma-Aldrich	110-54-3

7. Sección Experimental

7.1.3. Técnicas de Caracterización

Para la identificación y caracterización de los diferentes productos obtenidos, se utilizaron diversas técnicas, por lo cual la preparación de la muestra se realizó de acuerdo al tipo de análisis.

7.1.4. Espectroscopia de Infrarrojo



Se utilizó un espectrómetro FT-IR ALPHA, marca Bruker utilizando un módulo de reflexión total atenuada (ATR), midiendo 32 barridos por muestra, de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} , la muestra no requiere de ningún tipo de preparación previa.

7.1.5. Espectroscopia de resonancia magnética (RMN)



Las muestras se disolvieron en cloroformo (CDCl_3) Sigma Aldrich CAS 865-49-6 y/o dimetil sulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$) Sigma Aldrich CAS 2206-27-1, se filtraron y se colocaron en un tubo de 20 cm de altura por 0.5 cm de diámetro.

La altura ideal de muestra en el tubo es de aproximadamente 5 cm. El equipo utilizado fue, Jeol, Eclipse 300 MHz. Esta prueba se realizó para ^1H y ^{13}C .

7.1.6. Espectrometría de masas



Para el análisis de espectrometría de masas las muestras deben tener un peso molecular como máximo 1000 Da y ser solubles en acetona o metanol. Se utilizó un espectrómetro de masas Jeol, SX 102 A con la técnica DART (Direct Analysis in Real Time).

7. Sección Experimental

7.1.7. Calorimetría



Para el análisis de calorimetría se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra, se colocó en un portamuestra de aluminio, se prensó y pesó nuevamente. Los equipos utilizados fueron TA Instruments DSC Q2000 y de TA Instruments.

El análisis se realizó con un calentamiento de temperatura ambiente hasta 200 °C o 250 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

7.1.8. Termogavimetría



Para el análisis de calorimetría se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra, se colocó en un portamuestra de aluminio, se prensó y pesó nuevamente. El equipo utilizado fue TA Instruments TGA Q5000 IR de TA Instruments.

El análisis se realizó con un calentamiento de temperatura ambiente hasta 200 °C o 250 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

7.1.9. Difracción de rayos X



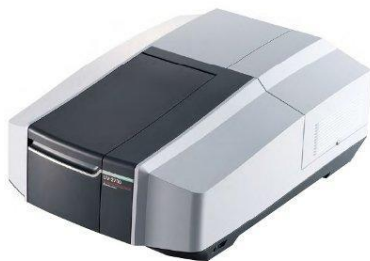
Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro para polvos en modo de haz rasante, marca Rigaku modelo ULTIMA IV, con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) a 40 kV y 44 mA en un intervalo de 3° a 40° a una velocidad de 1°/min

7. Sección Experimental

7.1.10. Espectroscopia de UV visible



Para medir el espectro de absorbancia del material en polvo se utilizó un arreglo formado por una lámpara de Xenón PX-2 Ocean Optics con un rango de emisión desde 250 nm hasta 750 nm y un detector Ocean Optics USB 4000-Vis-NIR.



También se utilizó un equipo UV-2600 de Shimadzu con esfera integradora y un sistema de dos lámparas de halógeno y deuterio que abarcan un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 1400 nm. La preparación de la muestra consiste en colocarla en una base de sulfato de bario, presionando para formar una pastilla.

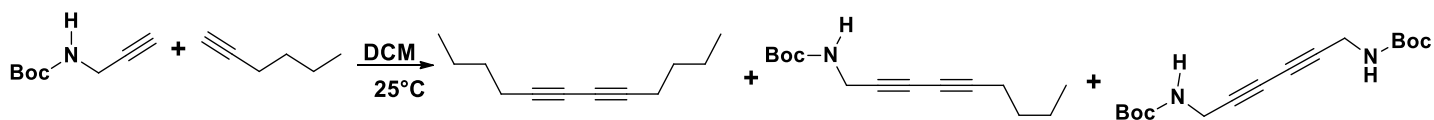
7.1.11. Espectroscopia de Raman



Para medir el espectro de Raman del material en polvo se utilizó un equipo Witec alpha300R-Confocal Raman Imaging equipado con un láser de una longitud de onda de 532 nm. La muestra se colocó en un porta objetos de vidrio para su análisis de 20x y 50x.

7.2. Obtención de catión orgánico de Heteroacoplamiento

7.2.1. Acoplamiento de Glaser [N-Boc-N'-(nona-2,4-diinil) amina ($C_{14}H_{22}NO_2$)]



7. Sección Experimental

En un matraz se colocaron 7.8 mmol (1200 mg) de Boc-propargilamina [$C_8H_{13}NO_2$], 0.9 mmol (154.4 mg 10% en mol) de acetato de cobre monohidratado [$Cu(CH_3COO)_2$], 32.8 mmol (38.7 mL 5 equivalentes) de 1-hexino [C_6H_{14}] y 24.4 mmol (15.5 mL de diclorometano (DCM) 0.5 M disolución final). En agitación constante se agregaron gota a gota 2.3 mL (3 mmol por cada mol de $C_8H_{13}NO_2$) de piperidina y se dejaron reaccionar por 8 horas aproximadamente. La solución final se tornó de color azul intenso (la reacción se monitoreo por cromatografía de capa fina con un sistema 9:1 hexano-acetato de etilo [EtOAc]).

Finalizado el tiempo de reacción (la solución se tornó de color verde oscuro) se adicionaron 10 mL aproximadamente de una solución saturada de cloruro de amonio [NH_4Cl]. Se extrajo de 2 a 3 veces en un sistema DCM- NH_4Cl . Se secó la fase orgánica con sulfato de sodio [Na_2SO_4], se filtró y se concentró. Los productos obtenidos son dodeca-5,7-diino [$C_{12}H_{18}$], tert-butil nona-2,4-diin-1-diilcarbamato [$C_{14}H_{21}NO_2$] y di-tert-butil hexa-2,4-diino-1,6-diildicarbamato [$C_{16}H_{24}N_2O_4$]. Se concentró y se obtuvo un aceite color café rojizo.

7.2.2. Purificación

El crudo de la reacción anterior se purificó por cromatografía en columna iniciando con hexano y posteriormente un gradiente Hexano-EtOAc (95:5 y 8:2). Se agregó una pequeña cantidad de silica al crudo (mezcla de $C_{12}H_{18}$, $C_{14}H_{21}NO_2$, $C_{16}H_{24}N_2O_4$) previamente concentrado adicionar 2 mL de DCM, se evaporó el disolvente por completo y se agregó a la columna con 1/3 de silica. Una pequeña cantidad de silica se agregó al matraz y se añadió a la columna.

Se eluyeron con 50 mL de hexano aproximadamente hasta que el $C_{12}H_{18}$ salió por completo de la columna. Después se eluyeron con 95:5 Hexano- EtOAc para la obtención de $C_{14}H_{21}NO_2$, una vez que terminó de salir de la columna este producto, se cambió la polaridad a 8:2 de Hexano- EtOAc para que el producto de $C_{16}H_{24}N_2O_4$. Se concentraron en un matraz bola por separado y se pusieron al vacío por 15 min, para eliminar cualquier rastro de disolvente. Al final se obtuvieron 776.2 mg (3.3 mmol) y un rendimiento de 65% del compuesto nona-2,4-diin-1-diilcarbamato [$C_{14}H_{21}NO_2$] en forma un aceite de color amarillo.

7. Sección Experimental

Caracterización nona-2,4-diin-1-diilcarbamato [$C_{14}H_{21}NO_2$] (8h)

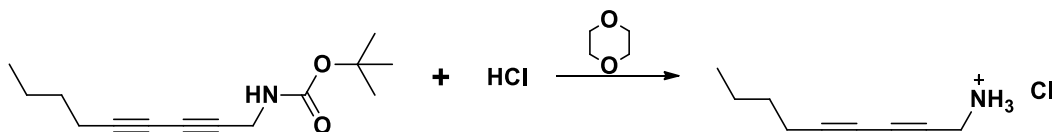
R_f = 0.35 (hexano–EtOAc, 1:1).

IR (ATR): 3339 (N-H), 2960 (C-H), 2257 (C≡C), 1692 (C=O), 1246 (C-O) (Figura 11).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 4.8 (s, 1H), 4.0 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 2.2 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.5-1.3 (m, 13 H), 0.9 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). (Figura 13).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.3, 80.3, 72.1, 68.2, 64.6, 31.1, 30.3, 28.4, 22.0, 18.9, 13.6 (Figura 12).

7.2.3. Desprotección de nona-2,4-diin-1-diilcarbamato para la obtención del cloruro de [nona-2,4-diin-1-amonio] ([NDA]Cl)



La desprotección para 1.8 mmol (414.5 mg) de $C_{16}H_{24}N_2O_4$ se realiza con 10 equivalentes (4.4 mL) de ácido clorhídrico 4 M en dioxano, durante 30 min en agitación constante. Pasado el tiempo de reacción se adiciona hexano frío a la reacción para favorecer la cristalización, los cristales se filtran y se lavan con hexano frío.

El producto final fue un sólido blanco cristalino del que se obtuvieron 235.1 mg (1.4 mmol) de [NDA]Cl con un rendimiento final del 78%.

Caracterización [NDA]Cl

M_p = 165-168 °C (medido por Fisher).

IR (ATR): 3124 (N-H), 2975 (C-H), 2259 (C≡C), 1265 (C-C), (Figura 15).

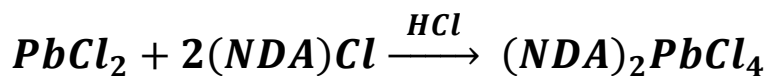
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃/DMSO-d₆) δ: 8.9 (s, 3H), 3.9 (s, 2 H), 2.3 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.5 (p, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.4 (dt, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 2H), 0.9 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) (Figura 17).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃/DMSO-d₆): δ = 82.1, 72.3, 67.1, 64.2, 29.9, 21.8, 18.8, 13.4. (Figura 16)

7. Sección Experimental

7.3. Síntesis de perovskitas

7.3.1. $(NDA)_2PbCl_4$



50 mg de cloruro de plomo ($PbCl_2$) se disuelven completamente en 2 mL de ácido clorhídrico (HCl) y se enfría utilizando nitrógeno líquido hasta punto de congelación ($-26\text{ }^\circ\text{C}$). En un vial aparte se disuelven 68 mg de (NDA)Cl en 2 mL de metanol y se adiciona a la solución anterior en agitación constante, se deja reposar por 24 horas al cabo de las cuales se forman cristales transparentes. Se filtran los cristales obtenidos, se lavan con hexano frío (3 veces) y se deja al vacío hasta que estén completamente secos. Al final de se obtuvieron 80.3 mg con un rendimiento del 72 %.

Caracterización $[NDA]_2PbCl_4$

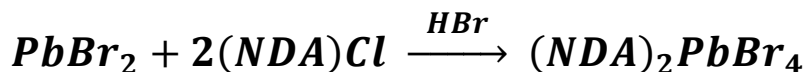
Mp: $190\text{-}215\text{ }^\circ\text{C}$ (medido por Fisher).

IR (ATR): 3058 (N-H), 2929 (C-H), 2260 ($C\equiv C$), 1484 (C-C) y 1100 (C-N). (Figura 20).

RAMAN: 2262 y 1517 cm^{-1} (Figura 35).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 274 nm máximo de absorbancia (Figura 24).

7.3.2. $(NDA)_2PbBr_4$



Se disuelven 50 mg de $PbBr_2$ en 2 mL de acetonitrilo y 100 μL de ácido bromhídrico. Esta solución se enfría en nitrógeno líquido hasta alcanzar una temperatura de $-45\text{ }^\circ\text{C}$. En un vial aparte se disuelven 50 mg de NDA en 2 mL de metanol y se adiciona a la solución anterior rápidamente. Una vez que la solución es homogénea se añaden 50 μL de ácido bromhídrico adicional y deja reposar la mezcla de reacción por 24 horas (la solución se torna cristalina) al cabo de las cuales se obtienen cristales

7. Sección Experimental

transparentes en forma de placas. Se filtran los cristales obtenidos, se lavan con hexano frío (3 veces) y se deja al vacío hasta que estén completamente secos. Al final se obtuvieron 59.7 mg con un rendimiento del 50 %.

Caracterización [NDA]₂PbBr₄

Mp: 155-160 °C (medido por Fisher).

IR (ATR): 3052 (N-H), 2955, 2870 (C-H), 2259 (C≡C), 1476 (C-C) y 1093 (C-N) (Figura 20).

RAMAN: 2262 cm⁻¹ (Figura 36).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR): 304 nm máximo de absorbancia (Figura 25).

7.4. Tratamientos post-sintéticos

7.4.1. Radiación

El material obtenido se coloca en una celda de cuarzo en atmósfera inerte (N₂) y se irradia uniformemente a 254 nm por 20 horas utilizando una lámpara de UV.

Mp [NDA]₂PbCl₄: 174-190 °C (medido por Fisher).

Mp [NDA]₂PbBr₄: 187-197 °C (medido por Fisher).

RAMAN [NDA]₂PbCl₄: 1100 cm⁻¹ (Anexo 10).

RAMAN [NDA]₂PbBr₄: 2262 cm⁻¹ (Anexo 11).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR) [NDA]₂PbCl₄: 273 nm máximo de absorbancia (Anexo 6).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR) [NDA]₂PbBr₄: 302 nm máximo de absorbancia (Anexo 7).

7. Sección Experimental

7.4.2. Térmico

El material obtenido se coloca en un vial en atmósfera inerte (N_2) y se calientan uniformemente a 130 °C por 18 horas.

Caracterización $[NDA]_2PbCl_4$ y $[NDA]_2PbBr_4$

Mp $[NDA]_2PbCl_4$: 184-194 °C (medido por Fisher).

Mp $[NDA]_2PbBr_4$: 176-187 °C (medido por Fisher).

RAMAN $[NDA]_2PbCl_4$: 2118 y 1510 cm^{-1} (Figura 35).

RAMAN $[NDA]_2PbBr_4$: 1580 cm^{-1} (Figura 36).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR) $[NDA]_2PbCl_4$: 273 nm máximo de absorbancia (Figura 39).

UV-VIS (USB 4000-Vis-NIR) $[NDA]_2PbBr_4$: 308 nm máximo de absorbancia (Figura 40).

8. Referencias

1. Abid H., Trigui A., Mlayah A., Hlil E., Abid Y. *Phase transition in organic–inorganic perovskite (C₉H₁₉NH₃)₂PbI₂Br₂ of long-chain alkylammonium*. Results in Physics. 2012, 2, 71-76.
2. Adler G., Ballantine D., Baysal B. *The Mechanism of Free Radical Polymerization in the Solid State*. Journal of Polymer. Science. 1960, 48, 195-206.
3. Albarrán E. *Síntesis, caracterización y medición de la constante dieléctrica de polidiacetilenos con compuestos azobenceno*. Tesis de Licenciatura, 2013. Universidad Autónoma Del Estado De México.
4. Balaraman K., Kesavan V. *Efficient Copper(II) Acetate Catalyzed Homo- and Heterocoupling of Terminal Alkynes at Ambient Conditions*. Synthesis. 2010, 20, 3461–3466.
5. Baughman R. H., Chance R. R. *Fully conjugated polymer crystals: solid-state synthesis and properties of the polydiacetylenes*. Covalent Materials. 1978, 78, 0313-070
6. Beer Michael. *Electronic Spectra of Polyacetylenes*. Journal of Chemical Physics. 1956, 25 (4), 745-750.
7. Beñat I., *Energía Solar*, Tecnología Energética, 2008, 83, 561-566.
8. Besace Y., Marszak I., Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques, 1970, 270, 1605-1607.
9. Blanco. C., Fuertes V., Carbonio R. *Hablemos de Perovskitas*, Bitácora digital Facultad de Ciencias Químicas (UNC). 2015
10. Blazevic N., Kolbah D., Belin B., Sunjic V., Kajfez F. *Hexamethylenetetramine, A Versatile Reagent in Organic Synthesis*. Thieme Medical Publishers. 1979, 79, 161-176.
11. Brivio F., Walker A., Walsh A., *Structural and Electronic Properties of Hybrid Perovskites for High-Efficiency Thin-Film Photovoltaics from First-Principles*. APL Materials. 2013, 1 (4), 1-5
12. Cao D., Stoumpos C., Farha O., Hupp J., Kanatzidis M. *2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Application*. Journal of the American Chemical Society. 2015, 137, 7843-7850.

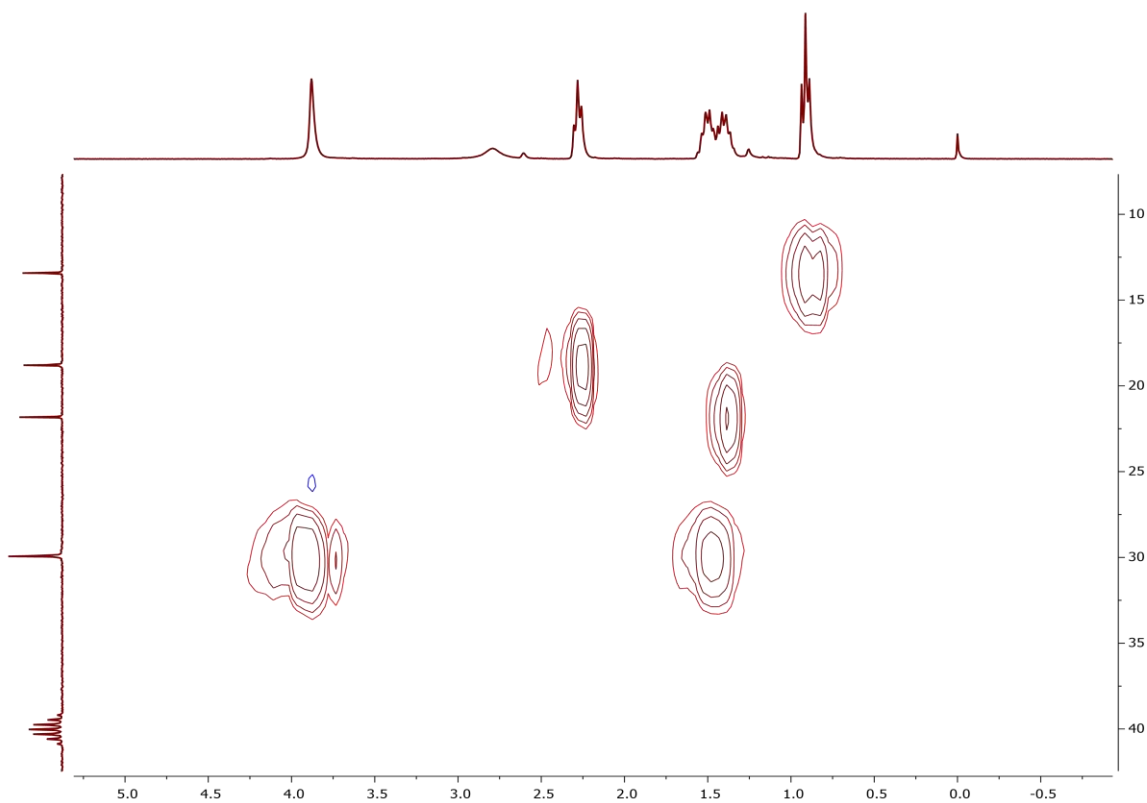
8. Referencias

13. Fernández T. *Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2003, 4, 1-37.
14. Gong J., Darling S. B., You F. *Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts*. Energy & Environmental Science. 2015, 8, 1953-1968.
15. Hao F., Stoumpos C., Cao D., Chang R., Kanatzidis M. *Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells*. Nature Photonics. 2014, 8, 489-494.
16. http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=solar_photovoltaics, Enero 2017, Visitado 28 de febrero 2017.
17. Jeon N., Noh J., Kim Y., Yang W. *Solvent engineering for high performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells*. Nature Materials. 2014, 13, 897-903.
18. Matsumoto A., Tanaka T., Tsubouchi T., Tashiro K., Saragai S., Nakamoto S. *Crystal Engineering for Topochemical Polymerization of Muconic Esters Using Halogen-Halogen and CH/δ Interactions as Weak Intermolecular Interactions*. Journal of the American Chemical Society. 2002, 124, 8891-8902.
19. Melveger A., Baughman R. *Raman Spectral Changes During the Solid-state Polymerization of Diacetylenes*. Journal of Polymer Science. 1973, 11, 603-619.
20. Mitzi D. *Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites*. Journal Chemical Society Dalton Transactions. 2000, 1-12
21. Mitzi D., Chondroudis K., Kagan C. *Organic-inorganic electronics*. IBM Journal of Research & Development. 2001, 45, 29-45.
22. Mitzi D., Field C., Harrison W., Guloy A., *Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure*. Nature 1994, 369, 467-469.
23. Peña, M.; Fierro, J. *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Chemical Reviews. 2001, 101, 1981-2018
24. Saparov B., Mitzi D. *Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design*. Chemical Reviews. 2016, 116, 4558-4596

8. Referencias

25. Smith I., Hoke E., Solis-Ibarra D. *A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability*. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014, 53, 1-5
26. Snook G., Kao P., Best A. *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*. *Journal of Power Sources*. 2011, 196, 1-12.
27. Solis-Ibarra D., Smith I., Karunadasa H. *Post-synthetic halide conversion and selective halogen capture in hybrid perovskites*. *Chemical Science*. 2015, 6, 4054-4059.
28. Stoumpos C., Cao D., Clark D., Young J., Rondinelli J., Jang J., Hupp J., Kanatzidis M. *Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors*. *Chemistry of Materials*. 2016, 10, A-P.
29. Stoumpos C., Kanatzidis M. *The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors*. *Accounts of Chemical Research*. 2015, 48 (10), 2791-2802.
30. Takeoka Y., Asai K., Rikukawa M., Sanui K. *Incorporation of conjugated polydiacetylene systems into organic–inorganic quantum-well structures*. *Chemical Communications*. 2001, 2592–2593
31. Tsai H., Wanyi N., Blancon J., Stoumpos C., Asadpour R., Harutyunyan B., Neukirch A., Verduzco R., Crochet J., Tretiak S., Pedesseau L., Even J., Alam M., Gupta G., Lou J., Ajayan P., Bedzyk M., Kanatzidis M., Mohite A. *High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells*. *Nature*. 2016, 536, 312-316.
32. Wegner G. *Solid-state polymerization mechanisms*. *Pure and Applied Chemistry*. 1977, 49, 443-454.
33. Wegner G. *Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds. lii. Solid-state reactivity of derivatives of diphenyldiacetylene*. *Polymer Letters*. 1971, 9, 133-144.
34. Zhen L., Megjin Y., Ji-Sang P., Su-Huai W. *Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys*. *Chemistry of Materials*. 2016, 28, 284-292
35. Zweifel G., Polston N. *Selective Hydroboration of Conjugated Dienes with Dialkylboranes. A Convenient Route to Conjugated cis-Enynes, α , β -Acetylenic Ketones, and cis-cis-Dienes*. *Journal of the American Chemical Society*. 1970, 92 (13), 4068-4071

9. Anexos

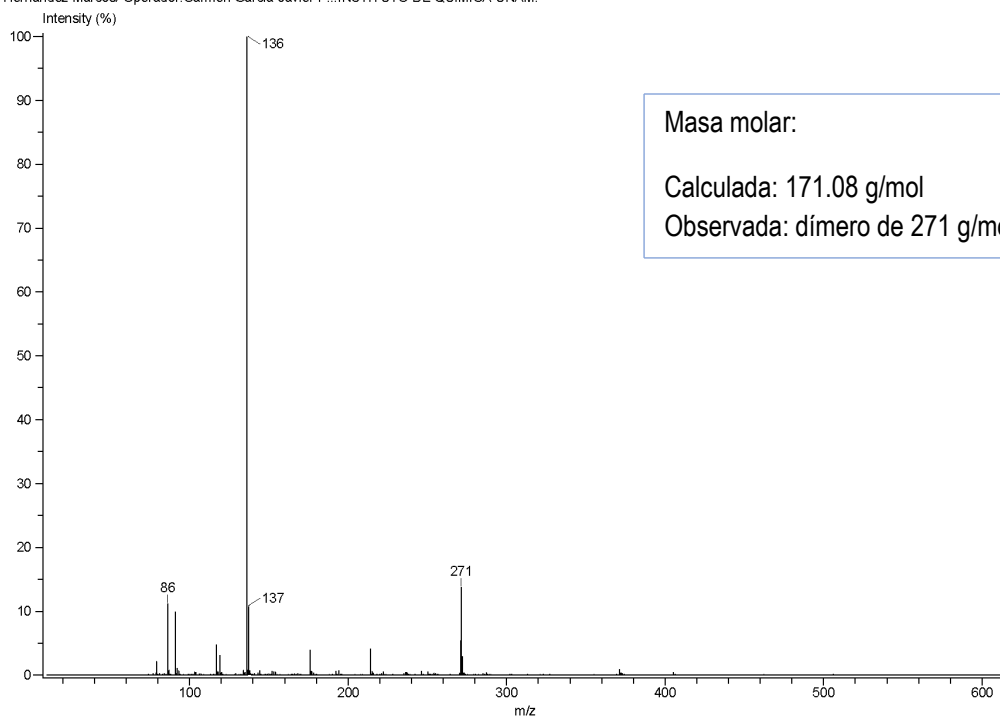


Anexo 1. HSQC del ligante [NDA]Cl

Experiment Date/Time: 2/7/2017 8:32:42 AM
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:0.0)
Dr Hernandez Marcos/ Operador: Carmen Garcia-Javier P... INSTITUTO DE QUIMICA-UNAM

Acq. Data Name: 316 PR-09
Ionization Mode: DART +

Instrument: JEOL The AccuTOF: JMS-T100LC



Masa molar:

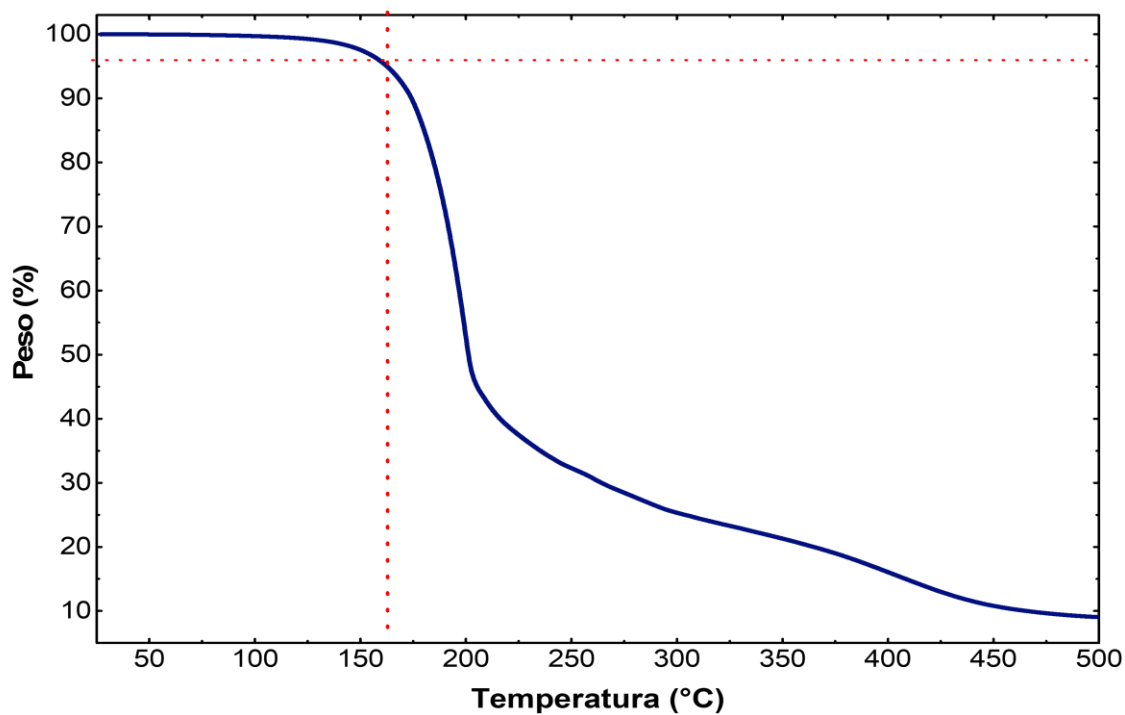
Calculada: 171.08 g/mol

Observada: dímero de 271 g/mol

Anexo 2. Masas del ligante [NDA]Cl

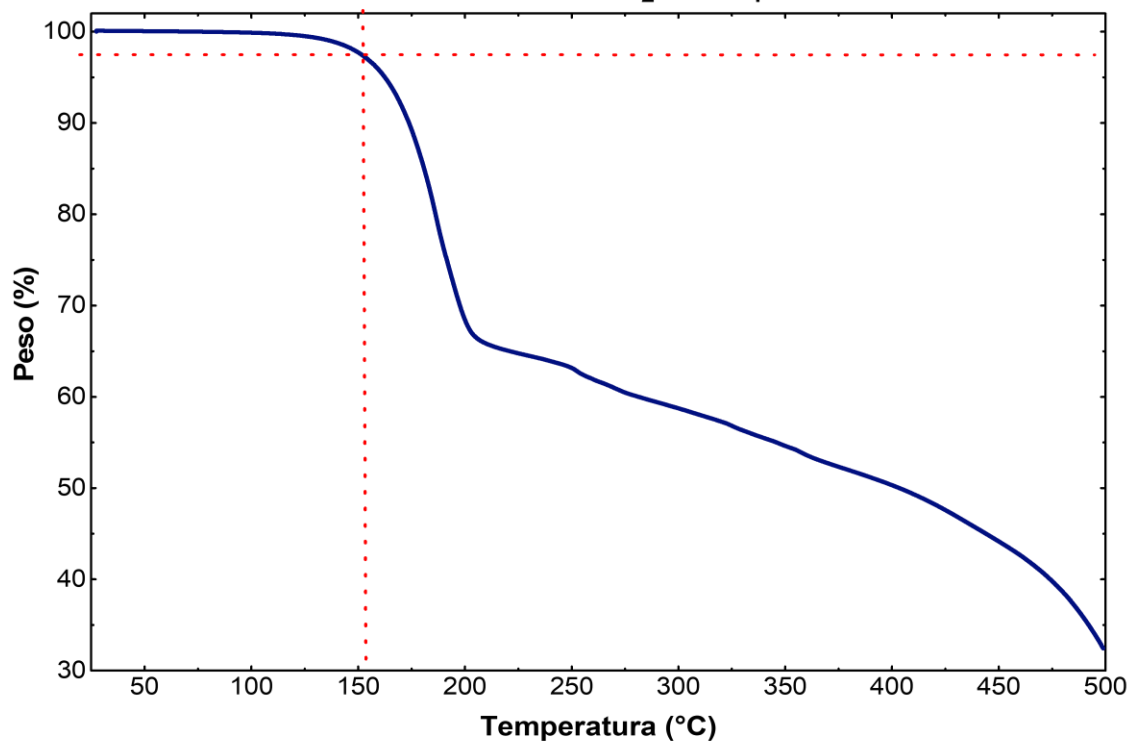
9. Anexos

TGA de ligante [NDA]Cl



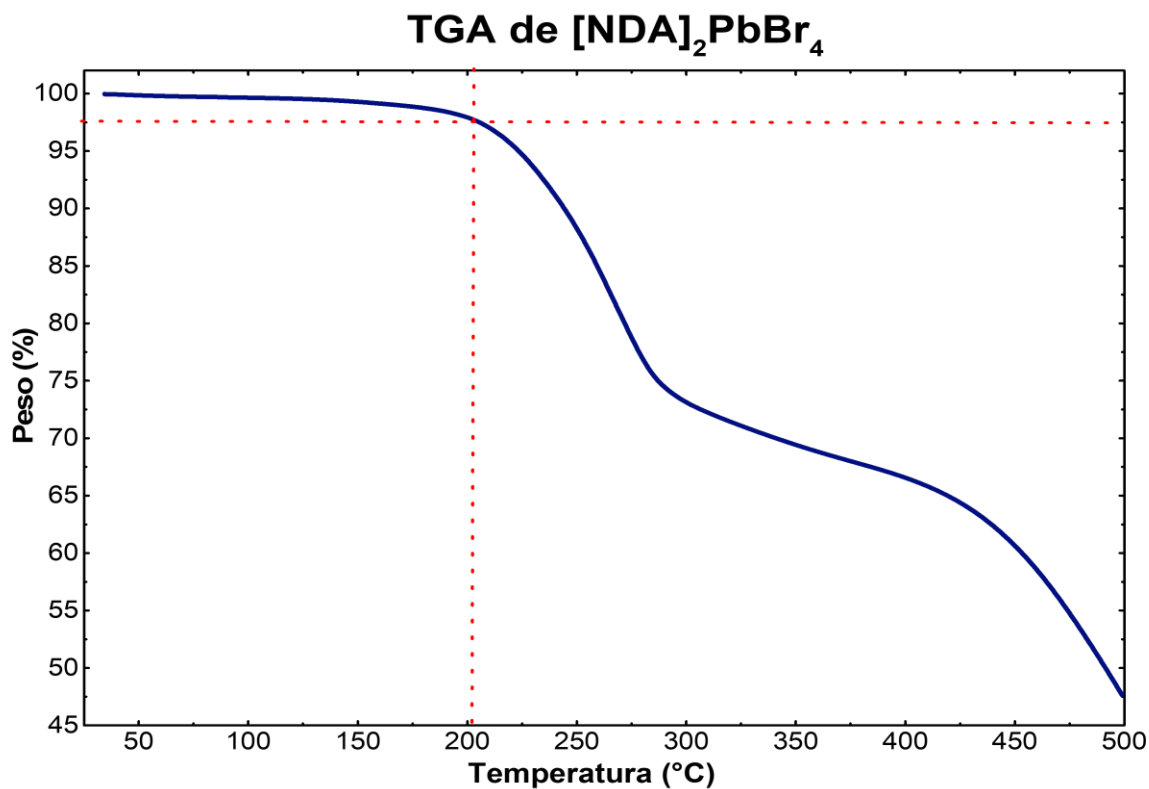
Anexo 3. Termograma de TGA del ligante [NDA]Cl

TGA de [NDA]₂PbCl₄

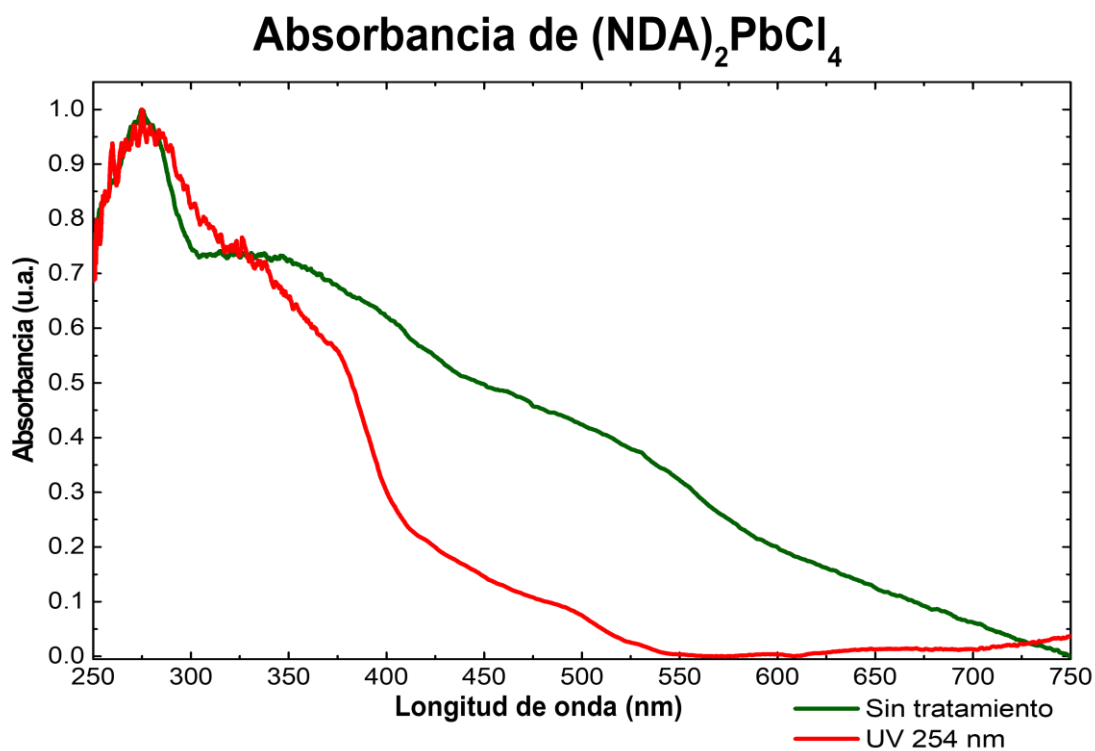


Anexo 4. Termograma de TGA de la perovskita [NDA]₂PbCl₄

9. Anexos

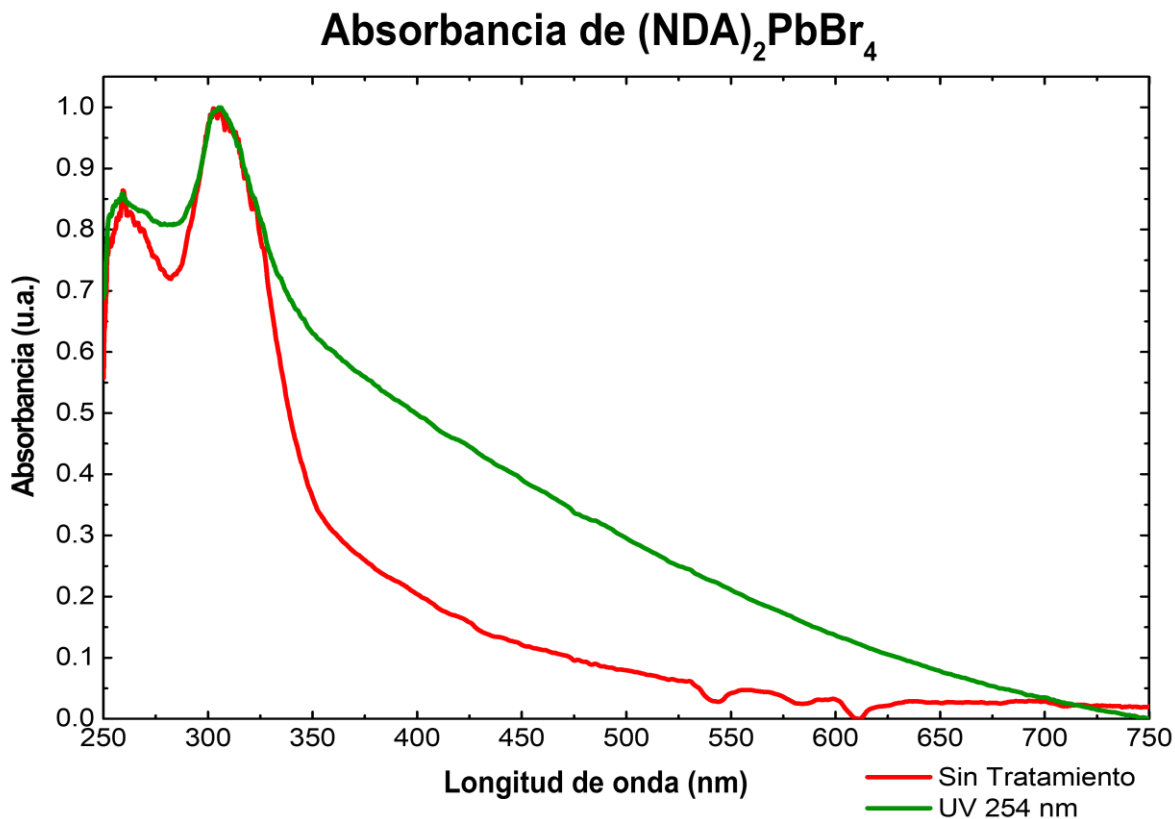


Anexo 5. Termograma de TGA de la perovskita $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$

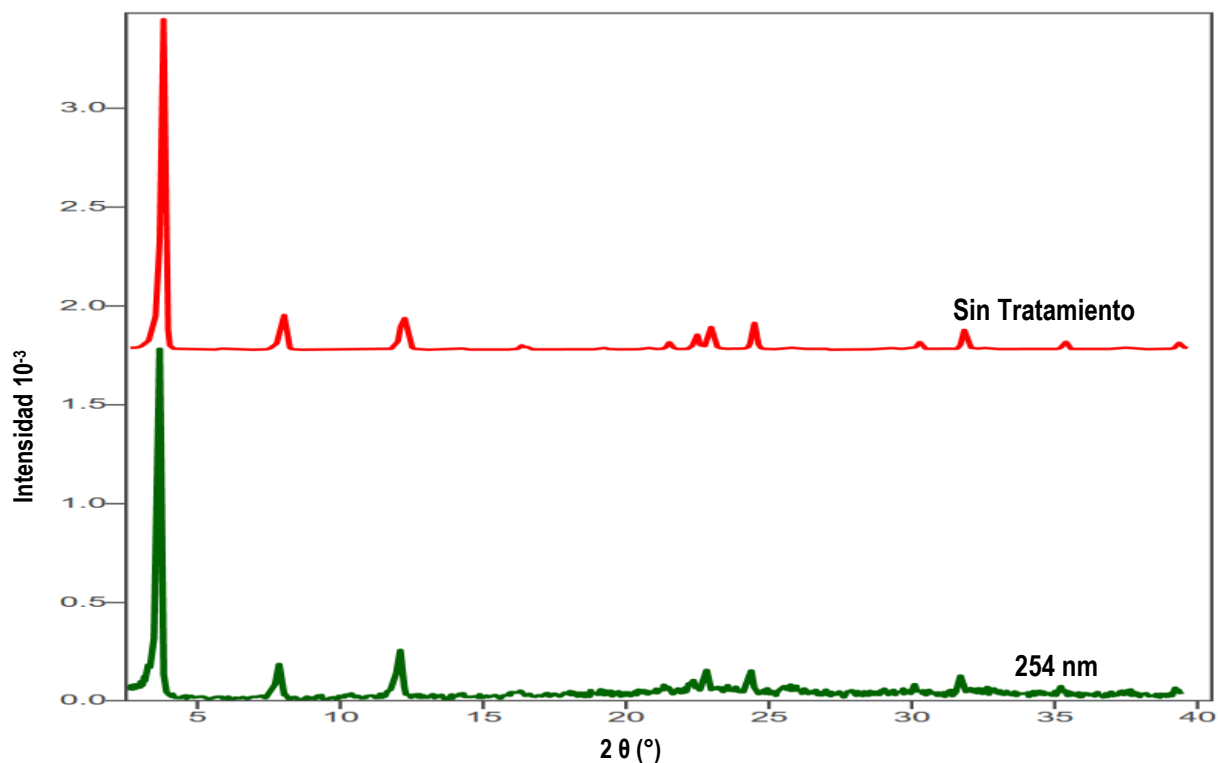


Anexo 6. Absorción de UV-VIS de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después del tratamiento de radiación

9. Anexos

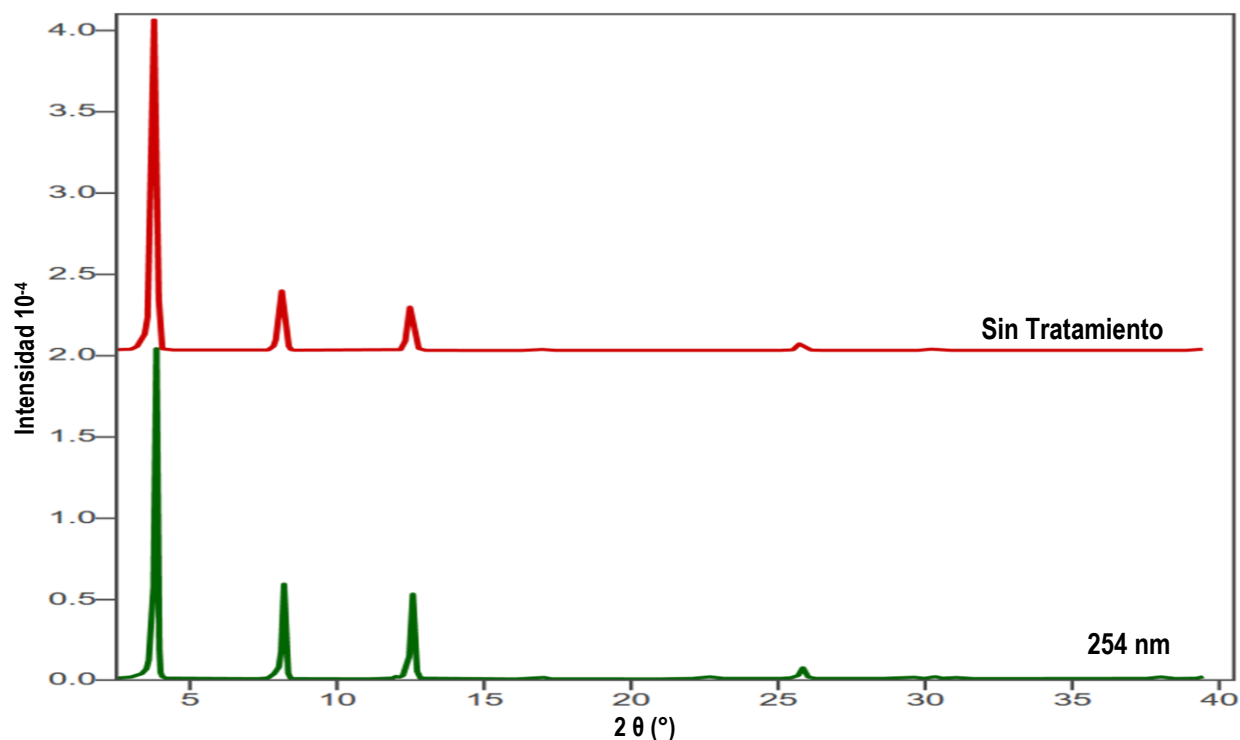


Anexo 7. Absorción de UV-VIS de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ antes y después del tratamiento de radiación

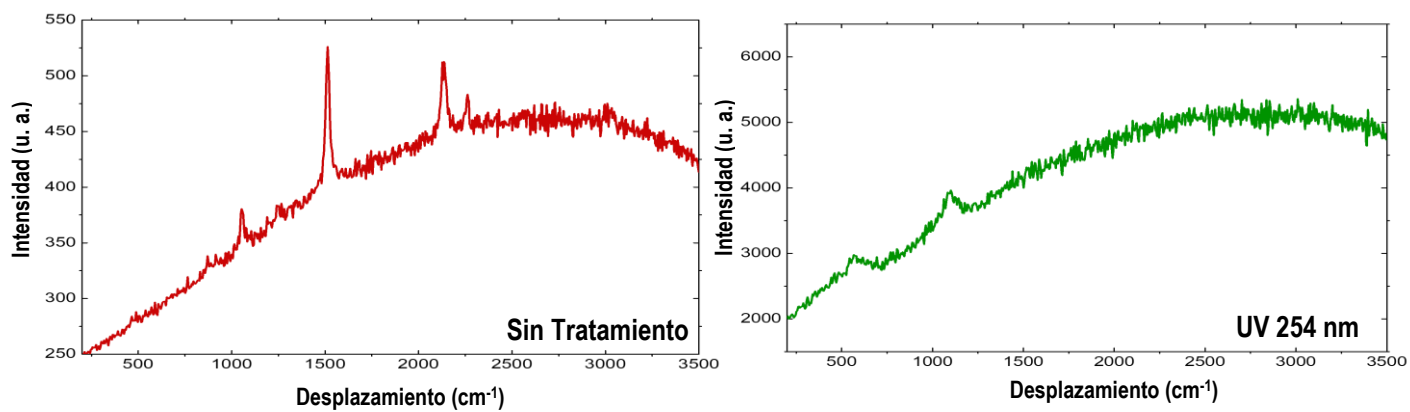


Anexo 8. Difractograma de rayos X de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después del tratamiento de radiación

9. Anexos



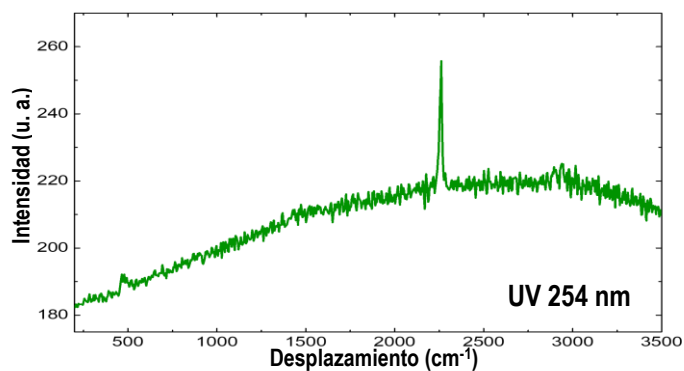
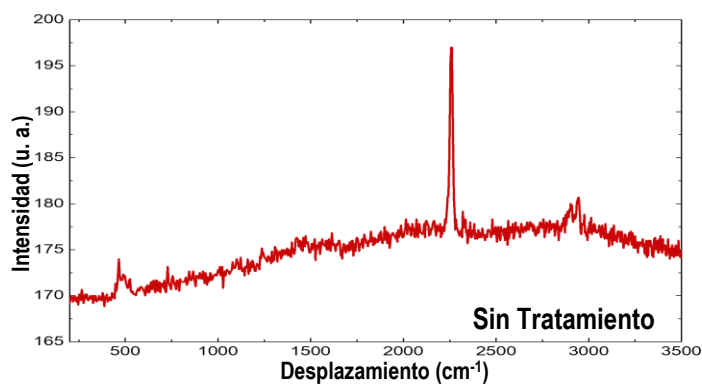
Anexo 9. Difractograma de rayos X de $(\text{NDA})_2\text{PbBr}_4$ antes y después del tratamiento de radiación



Desplazamiento (cm^{-1})		
Enlace	Sin tratamiento	Radiación
C \equiv C	2262	
	1517	
N-H		1100
		568

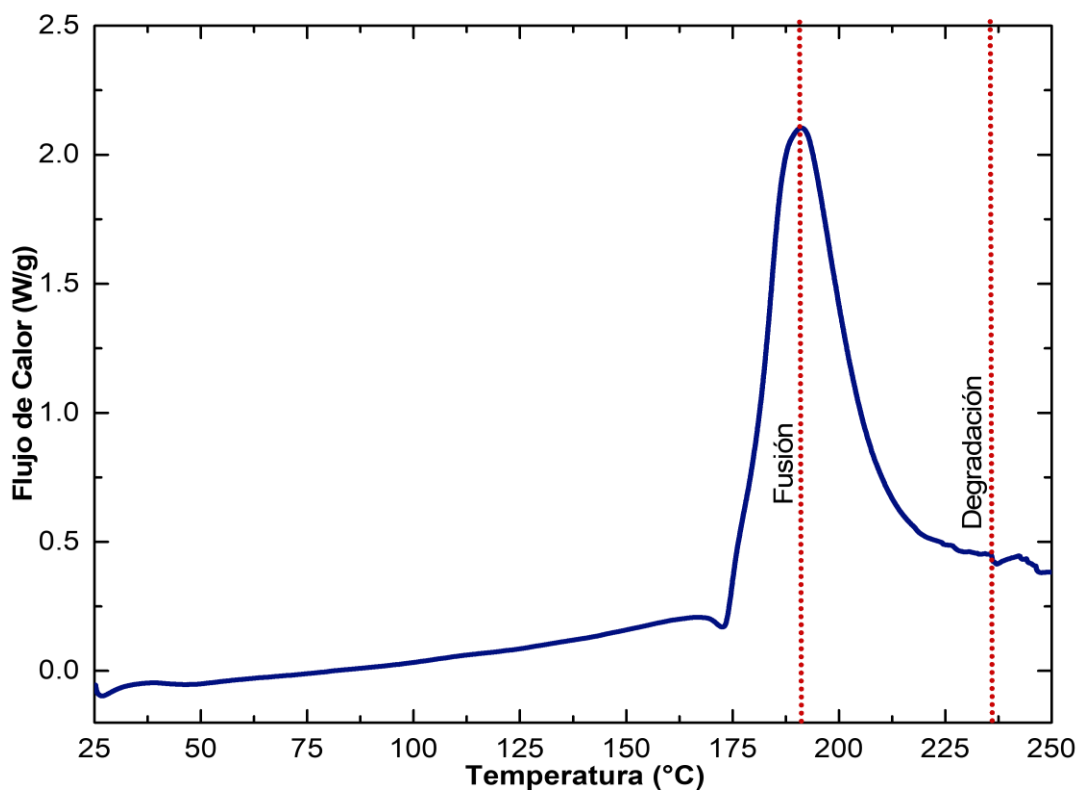
Anexo 10. Espectro de Raman de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ antes y después del tratamiento de radiación

9. Anexos



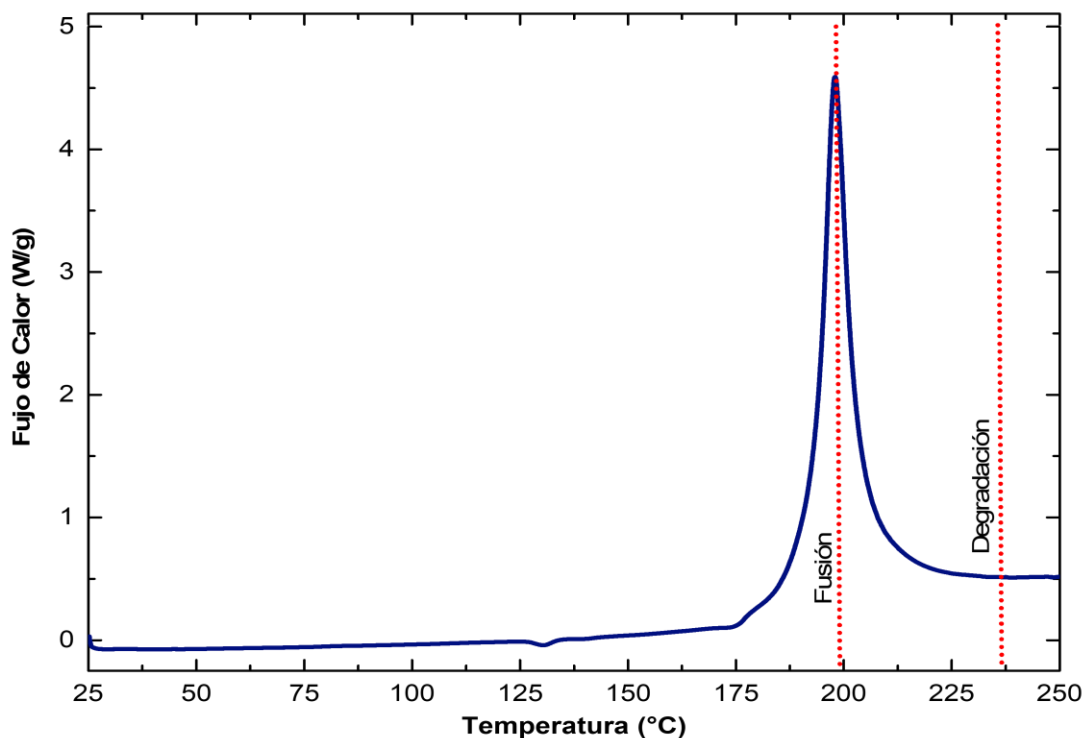
Desplazamiento (cm ⁻¹)		
Enlace	Sin tratamiento	Radiación
C≡C	2262	2262

Anexo 11. Espectro de Raman de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ antes y después del tratamiento de radiación



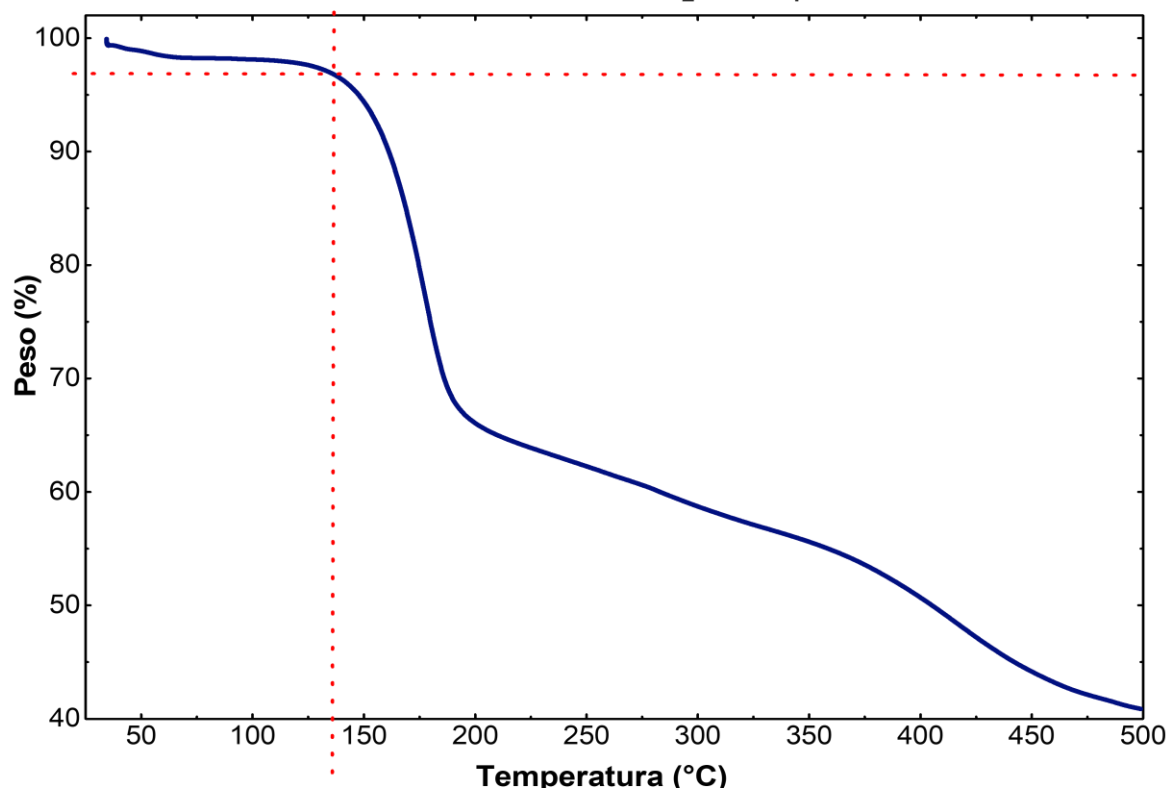
Anexo 12. Termograma de DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ después del tratamiento de radiación 254 nm

9. Anexos



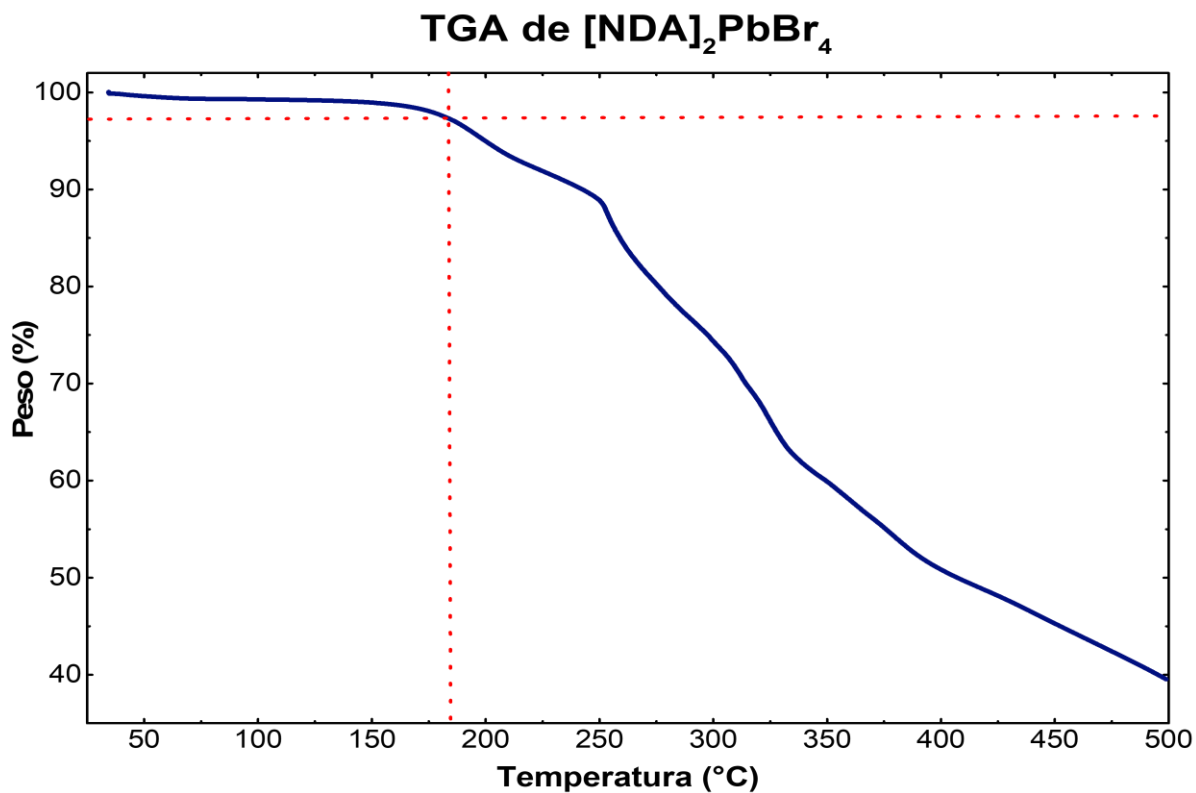
Anexo 13. Termograma de DSC de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ después del tratamiento de radiación 254 nm

TGA de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$



Anexo 14. Termograma de TGA de $[\text{NDA}]_2\text{PbCl}_4$ después del tratamiento de temperatura 130 °C

9. Anexos



Anexo 15. Termograma de TGA de $[\text{NDA}]_2\text{PbBr}_4$ después del tratamiento de temperatura 130 °C